Title	コランダム構造酸化ガリウム系混晶薄膜の成長と物性(Dissertation_全文)
Author(s)	金子, 健太郎
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2013-03-25
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k17573
Right	許諾条件により要旨・本文は2014-01-31に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

コランダム構造酸化ガリウム系混晶薄膜の成長と物性

金子　健太郎

目次

第 1 章

序論

1.1　はじめに

山本有三の代表的小説である「路傍の石」において冷光と呼ばれるホタルの発光の研究を行う人物が登場する。ホタルや一部の海洋生物による生物発光は人間が生み出したフィラメント球よりも高い発光効率を示す。長年、この夢であった「光」は砒化ガリウム(GaAs)による発光ダイオード素子という形で現実のものとなる。つまり、その「光」がもたらされたのはホタルルシフェリン[1)]等に代表される有機分子内の励起発光では無く、無機化合物の結晶内での励起発光が商業応用上、最初のものである。

有史以前から近代にかけての人間生活は、自然現象や生物の生態、生体構造から学び取ったものを応用した成果物によりその文化的発展を進めてきた。天然痘の克服などの医療技術やパスツールの登場により飛躍的に発展した酵母技術等はその最たるものであり、それら最も身近なものが自然科学の興味の対象となった事は至極当然であった。一方、鉱物に代表される無機化合物自身は、その特異な物性によって無機化学者の興味の対象であったが、それは専ら収集や分類の対象であり、それらを積極的に分析し、微細に加工するためには人類の技術の成熟を待つしかなかった。

1947 年に AT&T ベル電話研究所の Bardeen、Shockley、Brattain によってゲルマニウム(Ge)を用いた点接触型のバイポーラ・トランジスタが発明された[2)]。しかし点接触型は接触方法によってトランジスタ特性が変化し、外部の衝撃で接触部が破壊されやすい等問題が多く、それらを克服するために 1949 年に Shockley によって Ge を用いた接合型トランジスタが発明され[3)]、さらにシリコン(Si)の接合型トランジスタの発明を経て、1960 年に同研究所の Kahng と Atalla によって Metal-oxide-semiconductor (MOS)トランジスタが発明された。このように 1947 年の点接触型バイポーラ・トランジスタの発明をきっかけに無機物が「能動的」に人類に関わり始める。それまで地殻を構成する無機物の一つでしかなかった Si が、電流の増幅作用や整流作用を得る事で、論理回路として計算を行い、人間の情報処理量を助けながら、かつその量を増大させてきた。これまで生物、有機物から得ていた自然からの直接的な知恵とは異なり、トランジスタの発明以降、無

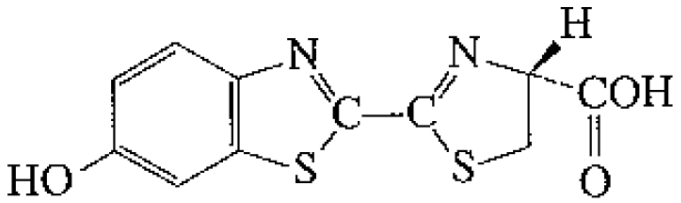


図 1.1　ホタルルシフェリンの構造図 [1)]

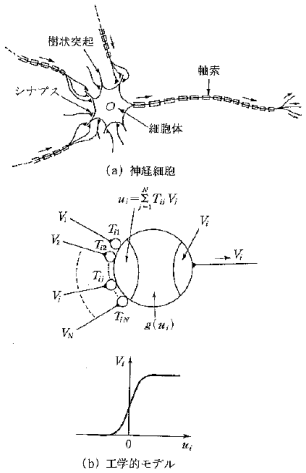


図 1.2　神経細胞の工学的モデル[5)]

機物の研究分野は、明らかに人間社会を「変革」させるほどの力をもつ学問領域へと成長し、次第にそれは人間社会をも脅かしかねない「人工知能」という形で、人々の興味と恐怖の対象にさえなり始めた。最も有名な例として、Arthur C. Clarke と Stanley Kubrick による映画「*2001: A Space Odyssey*」に登場する人工知能、HAL9000 型コンピュータが乗務員を次々に殺害していく様はその表れであろう。

「全ての研究は材料研究に行きついてしまう」と表現される事も少なくない。少々乱暴な言い方であるが、むしろそれは材料研究の重要さを表している。先の人工知能研究も、1982 年にはじまった「第五世代コンピュータ」開発プロジェクトを皮切りに[4)] 1990 年初頭には日本においても一気に花開き、プログラミング手法によるコンピュータへの「知性」の付加から、人間の脳の情報処理方式を模倣した「ニューラルネットワーク」の開発研究への機運が高まっていった[5)]。しかしながら、結局はノイマン型コンピュータでは並列処理能力に限界があり、並列計算処理を可能とするデバイスの出現が待たれる事となった。結果、人間と同等の知能をもつコンピュータの開発研究は、ある程度の成果を残しつつも頓挫してしまった。

研究者は常に研究課題の新規性と有効性、それに伴う成果を要求される。さらにその研究課題の意義は時代とともに大きく変化し、しかも目立った結果が伴わない事がある。しかしながら、いつの時代も研究者は自ら定めた研究課題の意義を信じ、夢を持ち続けてきた。研究者生活において外部評価は最も重要な因子ではあるが、それは時代の変遷とともに変化する。その移り変わりに合わせて、自身の研究テーマを変化させる事はとても重要であるが、筆者は研究者として「最も自由に研究できる期間」であろう博士課程在学時のテーマとして、時代の価値観に流されない、新しい材料群の開発というテーマをその柱に据えたつもりである。

1.2　酸化物の物性探索と応用

1.2.1 酸化物と人の関わり

現代において酸化物は、高温超伝導体をはじめとする機能性材料研究における重要な材料と認知されているが、人類と酸化物が関わり始めた当初はただの邪魔ものでしかなかった。人類と金

属が出会ったのは 4000 年から 6000 年前と言われているが、その時から人類は眩い光を放つ金などの貴金属に魅了されていた。貴金属は表面に酸化物を形成しにくく、鉄などの錆びやすい金属と違って光沢があり、目にとまり易かった。金属は英語で”metal”であるが、これはギリシャ語の”metallan”(～をさがす)が由来であり、これは昔のギリシャ人が天然に産出する金などを探し回った名残であると考えられている。また、漢字の「金」も土の中に金のかけら(・)が埋まっている状態から生まれた文字であり、洋の東西を問わずに人類は金属光沢をもつ貴金属を求めていた。一方で錆びやすい鉄などの金属が人類と出会うのはその後である。鉄は酸化鉄(FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3)の形で地上に露出するため、まず酸素を取り除く必要があった。考古学的ないくつかの証拠を照らし合わせると、火を使う事が出来た人類が、たまたま薪の中にくべた材料の中に酸化鉄の塊があり、木材や石炭との還元反応によって原始的な「精錬」が行われたのではないかと言われている[6)]。

紀元前 1000-1500 年頃には意図的に鉄や銅を生産できるようになった。特に銅は融点が比較的低く(1083 °C)、木材などの燃料でも容易に溶かす事が出来、鋳造法が著しく発達した [4)]。対して鉄は融点がはるかに高く(1539 °C)、精錬技術の完成はもっと後の時代である。

このように当初の人類は酸化物を「除く」事で高純度の金属を精錬する事に技術の意義を見出し、ガラスや陶器等を除き、酸化物自体を活用する事は考えなかった。それは金属と異なり延性、展性が乏しくねばりが無いため、武器や工具、農具をはじめとする身辺で使用する耐久品には適さなかった為である。

酸化物の不遇の時代は、1940 年代まで続く事となる。1942 年に圧電セラミック材料としてチタン酸バリウム($BaTiO_3$)が見出され、続いて 1955 年にはさらに圧電性に優れた PZT($Pb(TiZr)O_3$)セラミックスが発見された。これら圧電材料は圧電振動子として超音波加工機、洗浄機や医療機器に用いられている。酸化物がようやく機能性材料として使用されたのである。しかしながら発見当時はそれらの酸化物を単結晶薄膜にする製膜技術が確立しておらず、あくまで焼結体としての使用であった。酸化物自身の単結晶薄膜が作製可能となり、その潜在的性能をいかんなく発揮するためには、薄膜成長技術の成熟を待たなければいけなかった。

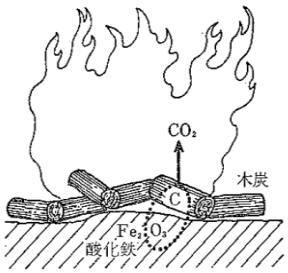
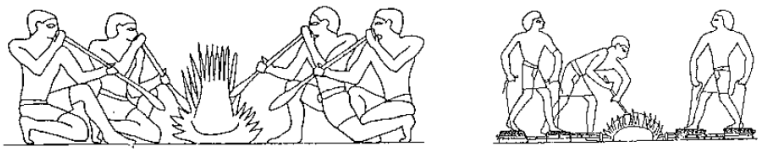


図 1.3　金属精錬法の発見 [6)]



(a)　吹管（すいかん）で空気を送る　　(b)　ふいごを踏んで空気を送る

図 1.4　金属の溶解、鋳造を容易にしたふいごの発明 [6)]

1.2.2 高温超伝導体の発見

1911 年に Onnes によって水銀の超伝導が発見されて以来、ニオブ(Nb)系の化合物をはじめとする様々な物質が作製されたが、液体窒素温度(77 K)を超える転移温度をもつ材料は存在せず、1970 年代までは Nb_3Ge の 23.6 K が最高であった[7)]。しかしながら、1986 年に Bednorz と Müller による La-Ba-Cu-O 系 K_2NiF_4 型構造をもつセラミック焼結体の電気抵抗測定結果が発表され[8)]、それに興味をもった田中らによってバルク体での追実験がなされ[9)]、1987 年に Chu によって初めて液体窒素温度を超える転移温度 (93 K) をもつ Y-Ba-Cu-O 系超伝導体が報告された[10)]。いずれの物質も銅(Cu)系の酸化物である事から、酸化物の物性研究が本格的にスタートするきっかけとなった。その後の研究によって銅酸化物系高温超電導体の転移温度は現在 $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ (m=1, 2, 3) の 164K が最高である[11)]。1994 年に発表された論文が未だ最高転移温度を保っている事から、これ以上の転移温度の上昇は見込めないと思われたが、2008 年に細野らによって鉄系超伝導体 LaFeAsO が発明され[12)]、新たな材料群として注目されている。これまでの超伝導材料群の臨界温度の変遷をまとめたものを図 1.5 に示す[13)]。

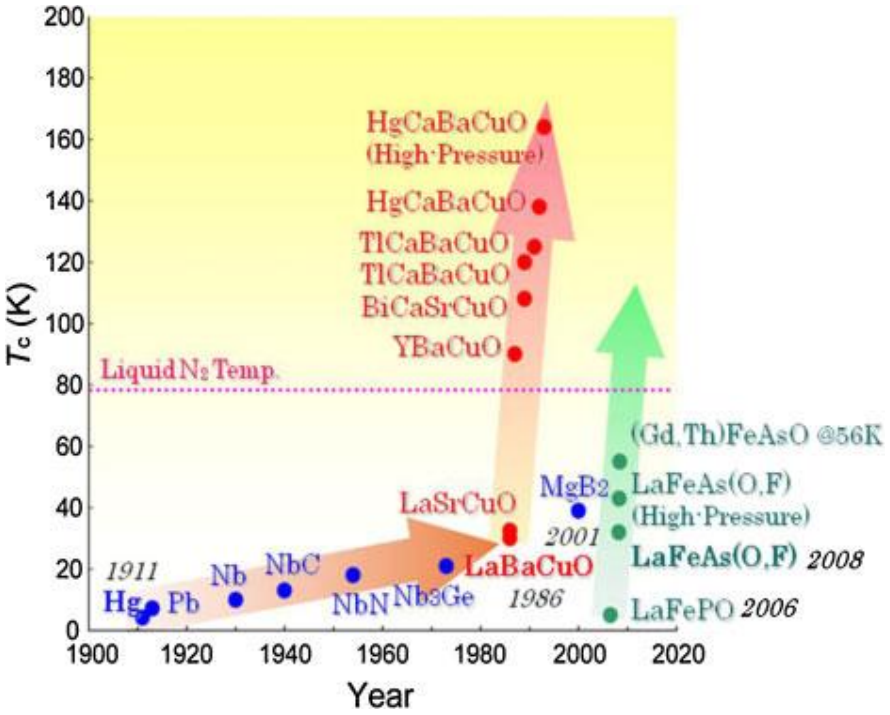


図 1.5　超伝導体の転移温度の変遷 [13)]

1.2.3 半導体材料への応用

かつて酸化物の物性的特徴として絶縁性と脆性破壊をする事が挙げられていたが、前述のような高温超伝導体開発競争の中で、酸化物がもつ導電性に着目されるようになった。酸化物はもともと酸化アルミニウム(α-Al_2O_3)や酸化珪素(SiO_2)に代表される絶縁体、酸化亜鉛(ZnO)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化銅(Cu_2O)のような半導体、四酸化三鉄(Fe_3O_4)、酸化ユウロピウム(EuO)等の磁性体、そしてチタン酸バリウムや PZT 等の圧電体、ニオブ酸リチウム($LiNbO_3$)などの強誘電体[14)]、そして前述のような超伝導体が存在するが、半導体としては Si や GaAs に比較すると移動度が 2 桁以上小さく、およそ実用的応用は期待されていなかった。それ以外に、結晶中の酸素空孔量の制御が困難である事、脆性を示す事、そして結晶多形が多く存在するので結晶型の変化に注意する必要がある。酸化物の結晶多形が存在する理由として、共有結合でつながっている Si は、最外殻電子の軌道半径がおおよそ 30 Å であるが、共有結合性とイオン結合性によってつながっている酸化物は酸素の電気陰性度が大きいため電子が局在化しており、基本的な軌道半径は 1 Å 程度である[15)]。軌道半径が小さいという事は結晶の結合を形成するために高密度に原子同士が重なり合う必要があり、密度や温度に応じて容易に変形する事が可能となる。

しかしながら、近年の薄膜成長技術の発展により、製膜時の酸素分圧のコントロールが容易に可能になり、薄膜中の酸素欠損量のコントロールもある程度までは制御可能となった。また、パルスレーザー堆積法(Pulsed laser deposition:PLD)や分子線エピタキシー法(Molecular beam epitaxiy: MBE)、スパッタリング法等の非平衡状態を実現できる高真空製膜装置の登場で、これまでの融液法等では作製不可能であった合金や混晶の作製が可能となった。さらに、PLD や MBE 法では精密な組成制御が可能となり、酸化物においても精密な金属組成制御を行う事が可能になった。その成果の一つとして、塚崎、川崎らによって酸化亜鉛を用いる事で、酸化物で初めて整数量子ホール効果[16)]、そして分数量子ホール効果[17)] の観察に成功した。それまでは GaAs 等の極めて清浄な薄膜界面のみで観察されていた現象であったが、酸化物で確認された事から、酸化物結晶薄膜成長技術の発展を示す結果となった。

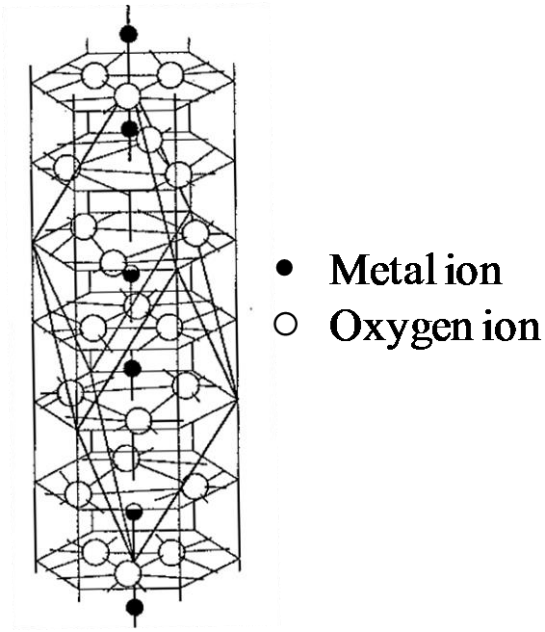


図 1.6　コランダム構造結晶における金属、酸素イオンの配列 [18)]

1.3　コランダム構造酸化物

1.3.1 コランダム構造

コランダム(Corundum)は鋼玉という鉱石の名称であり、α-Al_2O_3 の単結晶として天然に産出する。Cr が少量混入しているものが赤色の紅玉(Ruby)であり、Fe や Ti を含有するものが青玉(Sapphire)である。これまでにコランダム構造をとる結晶はα-Al_2O_3 以外にも酸化ガリウム(α-Ga_2O_3)、酸化インジウム(α-In_2O_3)、酸化鉄(α-Fe_2O_3)、酸化クロム(α-Cr_2O_3)、酸化バナジウム(α-V_2O_3)、酸化チタン(α-Ti_2O_3)、酸化ロジウム(α-Rh_2O_3)の 7 種が報告されている[18),19)]。この中で熱エネルギー的に最安定相であるのはα-Al_2O_3、α-Fe_2O_3、α-Cr_2O_3、α-Rh_2O_3 であり、他は不安定、または準安定相である[20),21)]。また、これらの酸化物以外にも未だ作製が確認されていない酸化ニッケル(Ni_2O_3)、酸化コバルト(Co_2O_3)もコランダム構造に近い構造をとる可能性を議論した論文もあり[22)]、これらの酸化物の単結晶を作製して結晶構造を同定する事が待ち望まれている。

コランダム構造は A_2B_3 型イオン結晶がもつ代表的な構造であり、酸素原子の六方最密充填構造を基礎として、酸素原子の間にある八面体配位の孔の 2/3 に金属原子が入った形をしており、1/3 は空孔となっている(図 1.6)。結晶点群は三方晶系、$\bar{3}m(D_{3d})$の点群に属するため、1 つの三回回反軸をもち、3 つの二回回転軸と 3 つの鏡面をもつ。そのため、結晶内部には圧電性、自発分極、旋光性はなく、ZnO や GaN のように+c 面、-c 面による結晶構造の違いがないため、どちらの面も同じ結晶配列を示す。そしてコランダム構造は 167 番の空間群である $R\bar{3}c$ に属するため、結晶は菱面対称であるが、多くの場合は六方晶系で結晶構造を考えた方が便利なため、六方晶で描画されている事が多い。また、結晶自体に劈開はなく、{0001}と{10$\bar{1}$1}面において裂開する。

Crstal	Density [g/cm^3]	a-axis length [Å]	c-axis length [Å]	Ionic radii [Å]	Opt.band gap [eV]
α-Al_2O_3	3.9956	4.754	12.99	0.535	8.75
α-Ga_2O_3	6.4666	4.9825	13.433	0.62	5.3
α-In_2O_3	7.3115	5.487	14.51	0.8	3.7

表 1.1　コランダム構造典型金属酸化物結晶の物性値

1.3.2 典型金属酸化物

典型金属酸化物の中で、コランダム構造をもつものはα-Al_2O_3、α-Ga_2O_3、α-In_2O_3 の 3 種類のみであり、III 族金属と酸素の化合物である。α-Al_2O_3 の光学バンドギャップ値は 8.55[23]、8.75eV[24] など報告がいくつかあり、はっきりと確定していない。これはα-Al_2O_3 結晶内の欠陥や Fe や Cr、Ni の不純物によって 7.0 eV(Cr)[25]、7.2eV(Cr、Ni、Fe)[26]に吸収があるためである。一方で、バンドギャップ値は 8.64eV という値が報告されていたが[27]、最近の報告では 7eV 付近と考えられている[28][29]。また、α-Ga_2O_3 の光学バンドギャップ値はクラスター状態のもの[30]やナノ結晶[31]等で報告されているが、2008 年に篠原らがサファイア基板上において、面内に僅かな回転ドメインを含むが、ほぼ単結晶であるα-Ga_2O_3 薄膜の作製に成功し、5.3 eV という光学バンドギャップ値を報告している[32]。さらにα-In_2O_3 においては、間接遷移、直接遷移型半導体のどちらであるか議論されており、その光学バンドギャップ値は間接遷移と仮定すると 3.16 eV、バンドギャップ値は 3.02 eV となり、直接遷移と仮定するとそれぞれ、3.40 eV、3.26 eV と報告されている[33]。また、鈴木らが 2012 年に c 軸方向の半値幅が 182 arcsec の高品質薄膜の作製に成功し、光学バンドギャップ値を 3.7 eV と報告している[34]。

これらの光学バンドギャップ値とα-Al_2O_3[35]、α-Ga_2O_3[36]、α-In_2O_3[37]の密度、a 軸長、c 軸長、それぞれの金属のイオン半径値(Shannon の有効イオン半径)[38]を表 1.1 に示す。

1.3.3 遷移金属酸化物

コランダム構造典型金属酸化物と比較して、コランダム構造をもつ遷移金属酸化物は多くの興味深い物性を示すため非常に盛んに研究されてきた。

α-V_2O_3 は金属-絶縁体転移を示す代表的な物質であり、150K 付近で結晶構造が変化し、伝導率が $10^6\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ から $10^{-1}\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 以下となり 7 桁以上も変化する。この現象は古くから知られていたが、Cr や Ti をドープする事で相転移の様子が大きく変わることが 1970 年に Remeika のグループを中心に立て続けに報告され[39][40][41][42]、その後の研究の端緒となった。最初の報告では、Cr を 1% ドープしたサンプルにおいて低温から高温への温度上昇に伴い、170K 付近で抵抗値が 3 桁ほど減少するが、260K 付近で再び抵抗値が 1 桁上昇する事が報告された(図 1.7 a)。さらにα-V_2O_3 は 160K 以下の温度領域では結晶が単斜晶系の構造をとっており、それ以上の温度領域ではコランダム構造をとっている。これは 160K 以下では a 面内方向に強磁性配列されているスピンが a 軸方向に反強磁性オーダーして積み重なっており、スピン秩序が温度により変化する事に起因する[15][43]。

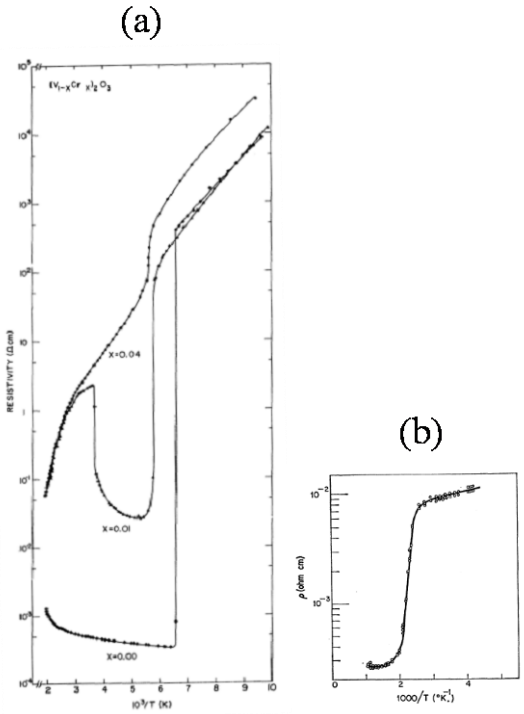


図 1.7　$(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ における Cr のドープ量に対する抵抗率の温度依存性(a)[39]とα-Ti_2O_3 の比抵抗値の温度依存性(b)[44]

また、似たような性質を示す材料として金属-半導体転移を示すコランダム構造α-Ti_2O_3 がある。500 K 付近で抵抗率が 1 桁ほど変化し、高温側では金属的、低温側では半導体的伝導を示す(図 1.7 b)[44]。

これらの遷移金属酸化物のバンドを議論する際は、金属イオンの外側の軌道が 3d 軌道で構成されているため、d 軌道の結晶電場による分裂を考慮する必要がある。d 電子軌道の波動関数は図 1.8 のように 5 重に縮退したエネルギーが等しい軌道により構成されている[45]。しかしながら、結晶内部の d 原子は陰イオンからの配位子場を受けて、d 軌道の電子と配位子の負電荷が反発し、この 5 つの縮退軌道が配位数の違いによってエネルギーの違いによる分裂を起こす。分裂の仕方は金属イオンの周りの陰イオンの配位数と配位の形によって異なり、遷移金属イオンの場合は図 1.9 のようになる。配位子の形にこの 5 つの d 電子軌道のうち、$3z^2$-γ^2 と x^2-y^2 は軸方向に最大の電子密度をもつので、負電荷との反発が最も大きく、八面体配位の場合は 2 重縮退した dγ準位を形成し、残りの 3 つの波動関数は 3 重縮退した dε準位を形成する。コランダム構造は酸素イオンが金属イオンの周りに少し歪んだ正八面体を形成して配位しており、配位数は 6 である。dε準位を形成する t_{2g} 軌道はコランダム構造結晶では、正八面体からの歪みのため、縮退していない a_{1g} 軌道と二重縮退している e_π軌道にさらに分裂する。a_{1g} 軌道は c 軸方向伸びており、エネルギーが一番低い。c 軸方向に a_{1g} 軌道が伸びているので、隣同士の a_{1g} 軌道は相互作用を起こして、結合性軌道(HOMO 価電子帯)と反結合性軌道(LUMO 伝導帯)を形成し、a_{1g} 軌道の価電子帯と e_π軌道がバンドギャップを形成する事になる。金属イオン同士が近づくと、a_{1g} 軌道がつくるバンドギャ

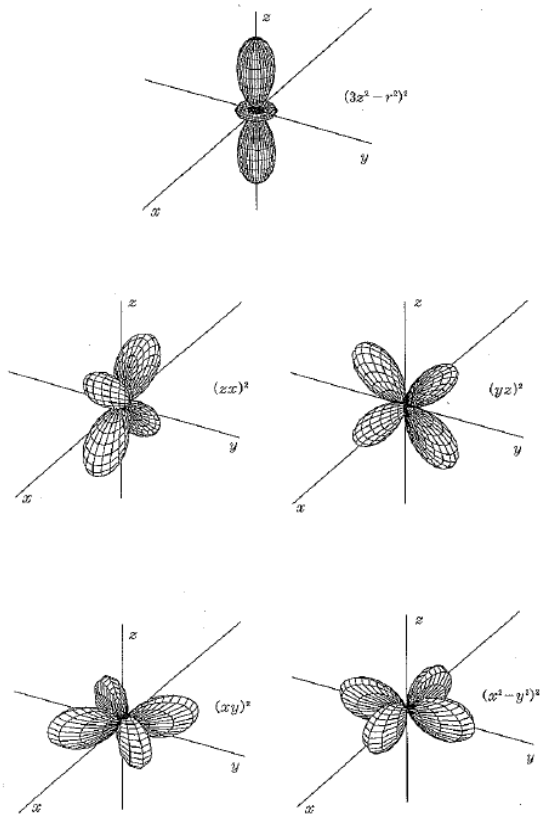


図 1.8　d 電子軌道の波動関数 [45)]

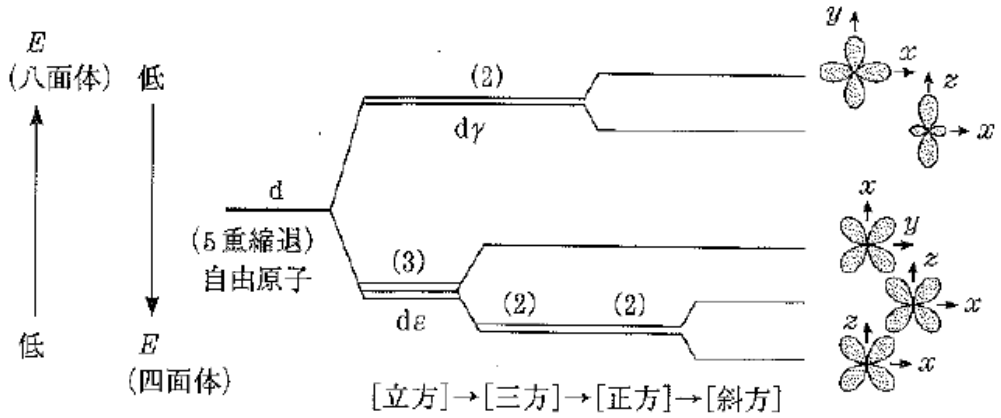


図 1.9　d 軌道準位の結晶電場による分裂 [45)]

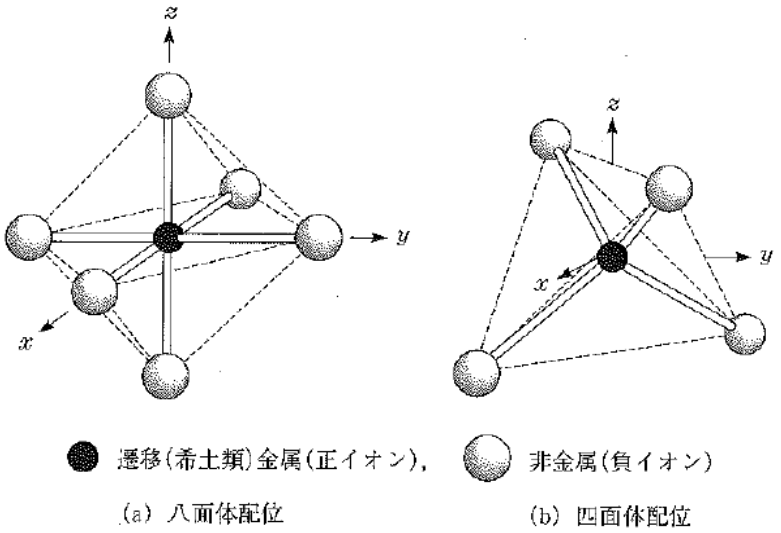


図 1.10　磁性原子の周りのイオン配位 [45)]

ップ値が大きくなり、e_π軌道との間にバンドギャップが生じる [15),46)]。α-V_2O_3 とα-Ti_2O_3 のバンドギャップ値は、このバンドギャップ間のエネルギー差についての議論であり(図 1.11)、現在のところα-V_2O_3 のバンドギャップ値は 0.2[47)]、0.3eV[48),49)]、α-Ti_2O_3 は 0.027～0.050[44)]、0.056～0.079[50)]、0.14 eV[51)]等が報告されている。さらに、絶縁体相のα-V_2O_3 は V 空孔の存在と、フェルミ準位が LUMO 準位の頂に近い位置にあるため、電気伝導が p 型の半導体になるという報告もある[52)]。一方でα-Ti_2O_3 は絶縁体領域では n 型の半導体であると報告されている[53)]。

また、α-Ti_2O_3 が半導体転移する際は金属イオン同士が近づいてバンドギャップを形成しようとするため、結晶の c 軸と a 軸の格子定数比 c/a は小さくなろうとし、電子雲は c 軸方向に伸びるが、α-V_2O_3 は e_π軌道の方がエネルギーは低いので、絶縁体転移する際は c/a は大きくなり、電子雲は c 面内に伸びる(図 1.12)。

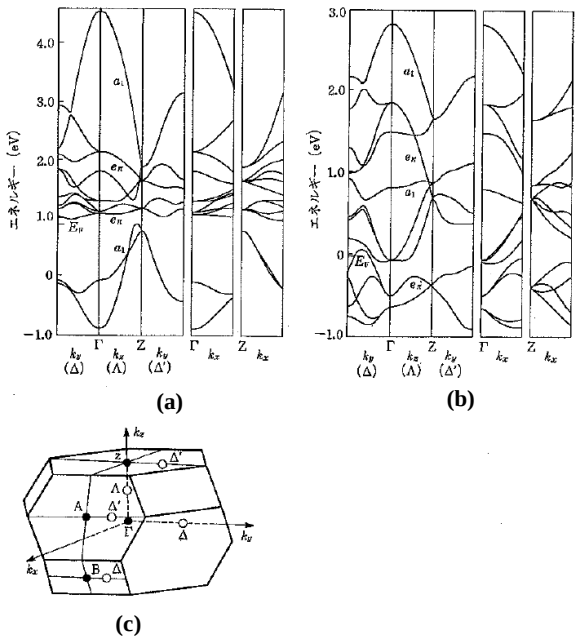


図 1.11　α-Ti_2O_3(a)とα-V_2O_3(b)のバンド構造と Brillouin ゾーン [15)]

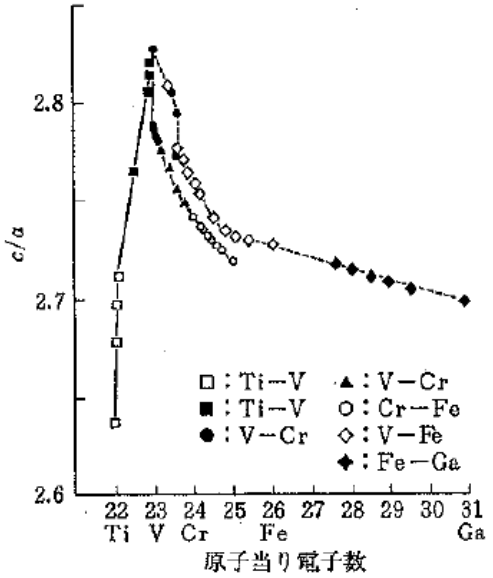


図 1.12　コランダム構造酸化物とその固溶体の c/a 軸比と電子数 [15)39)]

コランダム構造をもつα-V_2O_3 とα-Ti_2O_3 は特異な電気伝導性を示す一方で、α-Cr_2O_3 とα-Fe_2O_3 はそれぞれ $d^3(Cr^{3+})$、$d^5(Fe^{3+})$の電子スピンをもつため、スピンによる特異な物性を示す。α-Cr_2O_3 は光学バンドギャップ値が 2.98-3.09eV[54)]、3.7eV[55)]の直接遷移型半導体であり、d 電子間の電子遷移を伴う Mott-Hubbard 型絶縁体である。そして結晶中の副格子のスピンが c 軸方向に反強磁性オーダーしている(図 1.13)ため、c 軸方向に電場を印加した場合にこの副格子のスピン Cr1(+)と

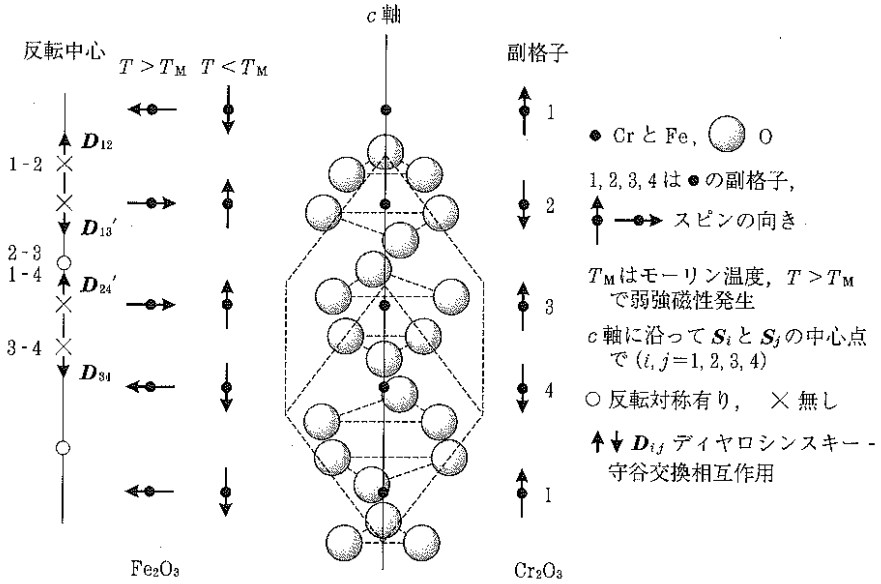


図 1.13　コランダム構造α-Cr_2O_3 とα-Fe_2O_3 のスピン構造 [15)]

Cr3(+)、Cr2(-)と Cr4(-)がともに c 軸方向に移動し、配位子である酸素との結晶電場が変化して、+副格子と-副格子が受ける結晶電場に差が出る。この差分のため、2 つの副格子の間に磁気モーメント差が生じて磁性を発現する。このようにしてα-Cr_2O_3は電気磁気効果を示す。

α-Fe_2O_3は光学バンドギャップ値が 2.05 eV[56]、 2.135 eV の間接遷移型半導体[57]と報告されており、配位子である酸素の p 軌道と鉄の d 軌道の間での電子遷移を伴う電荷移動型絶縁体である。また、副格子のスピンが+ – – + +…となっており、+ – + – + –とスピンが交互になっているα-Cr_2O_3と異なっているため、特異な磁気挙動を示す。α-Fe_2O_3は Néel 温度が 945K の反強磁性体であるが、260K 未満では c 軸方向にスピンの向きが揃っており、また全体の磁気モーメントが打ち消されているため、磁化を発現しないが、260K 以上で結晶構造を保ったままスピンの向きが c 面内に向き、c 軸と直交する方向に僅かにスピンが傾くため、微小な自発磁化が発生する。この現象は寄生強磁性(キャント磁性)、弱強磁性といわれ、α-Fe_2O_3以外にも $MnCO_3$、$CoCO_3$、CrF_3、FeF_3、$(R,Fe)O_3$(R は希土類元素)でも確認されている[58]。この弱強磁性の発現機構は最初、格子欠陥に起因すると考えられていたが、Dzyaloshinsky[59]と守谷[60]によって解釈がなされ、主に結晶内の空間反転対称性の破れとスピン-軌道相互作用によって説明出来ると考えられている。図 1.13 の副格子 1、2、3、4 の金属において、常磁性体のコランダム構造酸化物の場合は c 軸方向における空間対称性は保たれているが、反強磁性体の場合は、1、3 と 2、4 の副格子では配位している酸素イオンの位置が逆になっており、空間反転対称性が破壊され(対称操作が失われ)、Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用が発生すると考えられている。

そして、α-Rh_2O_3は光学バンドギャップ値が 1.20eV の p 型の半導体であり、光学遷移は間接遷移型である[61]。エレクトロクロミズムを示す物質であり、KOH 溶液の中で電圧印加をすると、黄色↔ 濃い緑又↔暗い紫色の可逆反応を起こす[62]。

コランダム構造を有する遷移金属化合物はこのように様々な物理物性を示す。これらの物性とα-V_2O_3[63]、α-Ti_2O_3[64]、α-Cr_2O_3[65]、α-Fe_2O_3[66]、α-Rh_2O_3[21]の密度、a 軸、c 軸の格子定数、金属イオン半径、光学バンドギャップ値を表 1.2 に示す。

Crstal	Density [g/cm^3]	a-axis length [Å]	c-axis length [Å]	Ionic radii [Å]	Opt.band gap [eV]	Physical Functions
α-V_2O_3	5.029	4.9492	13.998	0.640	0.2	Metal-Insulator Transition
α-Ti_2O_3	4.5695	5.157	13.610	0.670	0.14	Metal-Semiconductor Transition
α-Cr_2O_3	5.2251	4.9607	13.599	0.615	2.98	Mott-Hubbard Type Insulator
α-Fe_2O_3	5.2558	5.038	13.772	0.645	2.135	Weak-ferromagnetic
α-Rh_2O_3	8.0188	5.127	13.853	0.665	1.20	Electrochromism (in KOH solution)

表 1.2　コランダム構造遷移金属酸化物結晶の物性値

1.4　半導体における機能制御技術

1.4.1　典型金属化合物との混晶による機能制御

典型金属化合物半導体のなかでも、III-V 族半導体混晶による電子、光デバイス用材料の開発研究が盛んに行われてきた。III-V 族化合物である AlAs-GaAs-InAs による 3 元混晶は 574-873 nm の範囲でバンドギャップ対応波長を制御する事ができ、さらに AlAs の格子定数(5.661Å)と GaAs の格子定数(5.653Å)が近く、(Al,Ga)As 系材料によってヘテロ接合を作製した際に格子定数差が小さく、良好な界面を形成する事が可能である[67]。1962 年に Hall らが GaAs の pn 接合を用いて 850 nm の近赤外線レーザーの発振に成功[68]した同じ年に、(Ga,As)P による 710nm の可視光での発振が報告されており[69]、III-V 族化合物半導体の実用応用の端緒となった。しかしながら、1970 年代になると光伝送用石英ファイバの高純度化が進み[70]、1.3μm[71]、1.5μm[72]の波長域での低損失化が報告され、(Al,Ga)As/GaAs 系レーザーよりも、より長波長領域でのレーザーダイオードの開発が急がれた。その候補となる混晶系として、$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ の 4 元混晶が注目された。4 元混晶は、4 つの化合物の混晶であるため、格子定数が全く同じ長さでありながら、バンドギャップ値を変化させることが可能となる。$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ であれば、InP に格子整合しながら、バンドギャップ値を InP の 1.35eV から $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ の 0.72eV まで変化させる事が可能である。このように III-V 族化合物半導体の 3 元混晶、4 元混晶を用いて様々な混晶系が作製された。そして、それらのうち 15 種類の 4 元混晶の等バンドギャップ線と等格子定数線が佐々木らにより計算され、報告されている[73](図 1.14)。これらの混晶化の目的として、(In,Ga)As 混晶による自然超格子の作製や(Al,Ga)As 混晶の直接-間接遷移の制御等も挙げられるが、主な目的はバンドギャップと格子定数の制御である。

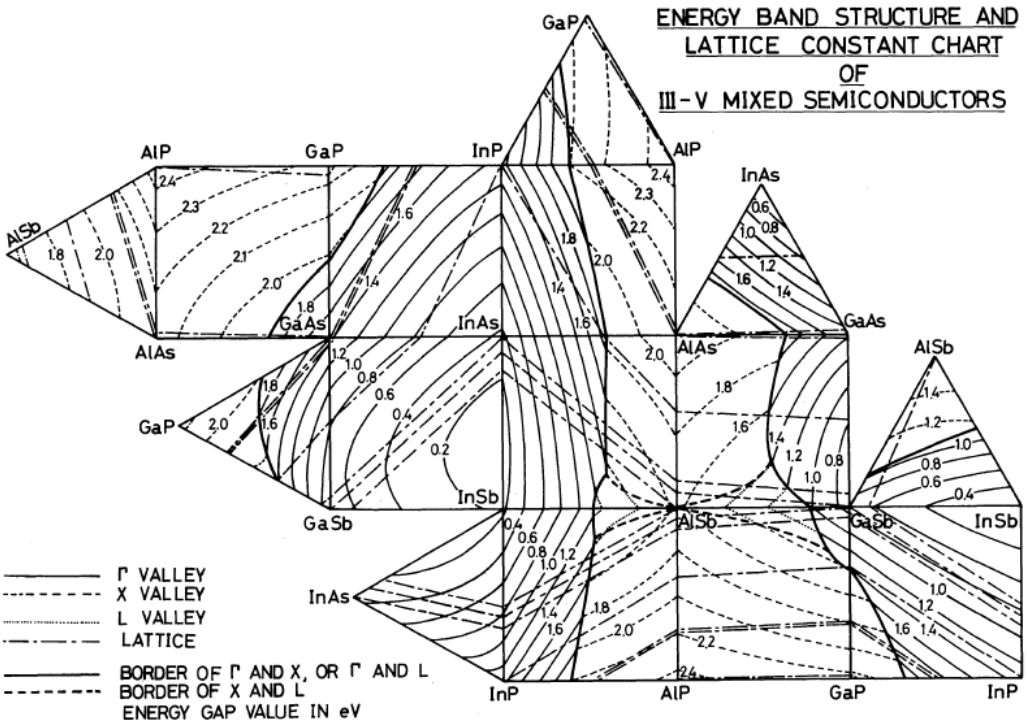


図 1.14　15 種類の 4 元混晶の等バンドギャップ線と等格子定数線[73]

1.4.2　遷移金属化合物との混晶による機能制御

遷移金属は d 電子軌道が閉殻構造をとっていないものが多く、d 電子が部分的に充填されているため、電子スピンの磁気モーメントが打ち消されずに残っている。そのため、多くの元素が常磁性を発現し、中でも Fe、Co 及び Ni は強磁性を示す[74]。遷移金属化合物も金属-絶縁体転移、高温超伝導、巨大磁気抵抗等を示すが、その代表例として磁性半導体があり、昨今盛んに研究されている。広義の意味の「磁性半導体」は遷移金属と希土類等の磁性元素を含む半導体であるが、狭義の意味では周期的に格子を形成している磁性原子の結晶を指し、これと後述する「希薄磁性半導体(半磁性半導体)」は、非磁性半導体と磁性半導体の混晶という点で大きく異なっている[75]。

Si-MOSFET が真空管を駆逐し始めた 1960 年代、半導体でありながら強磁性を示す磁性半導体の研究が行われ始め、注目を集めていた。その中心材料として希土類モノカルコゲナイド磁性体である EuS、EuSe[76]、カルコゲン化合物磁性体である(Cd)Cr_2Se_4[77]、(Cd)Cr_2S_4[78]などであった[79]。しかしいずれの材料も Curie 温度が低く(EuS: Tc= 16.5 K[80])、さらに移動度が低い絶縁体に近い電気特性を示していたため、応用研究には結びつかなかった。

1970 年代、80 年代には(Zn,Mn)Te、(Cd,Mn)Te などの II-VI 族磁性半導体が MBE 成長法により

Material	Type	Crystal structure	Composition range
$Zn_{1-x}Mn_xS$	II–VI	zinc blende	$0 < x \leq 0.10$
		wurtzite	$0.10 < x \leq 0.45$
$Zn_{1-x}Mn_xSe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.30$
		wurtzite	$0.30 < x \leq 0.57$
$Zn_{1-x}Mn_xTe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.86$
$Cd_{1-x}Mn_xS$		wurtzite	$0 < x \leq 0.45$
$Cd_{1-x}Mn_xSe$		wurtzite	$0 < x \leq 0.50$
$Cd_{1-x}Mn_xTe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.77$
$Hg_{1-x}Mn_xS$		zinc blende	$0 < x \leq 0.37$
$Hg_{1-x}Mn_xSe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.38$
$Hg_{1-x}Mn_xTe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.75$
$(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$	II–V	ref. [18]	$0 < x \leq 0.12$
$(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$		ref. [18]	$0 < x \leq 0.15$
$Pb_{1-x}Mn_xS$	IV–VI	rocksalt	$0 < x \leq 0.05$
$Pb_{1-x}Mn_xSe$		rocksalt	$0 < x \leq 0.17$
$Pb_{1-x}Mn_xTe$		rocksalt	$0 < x \leq 0.12$
$Sn_{1-x}Mn_xTe$		rocksalt	$0 < x \leq 0.40$
$Ge_{1-x}Mn_xTe$		rhombo-hedral	$0 < x \leq 0.18$
		rocksalt	$0.18 < x \leq 0.50$
$Zn_{1-x}Fe_xS$	II–VI	zinc blende	$0 < x \leq 0.26$
$Zn_{1-x}Fe_xSe$		zinc blende	$0 < x \leq 1.00$
$Zn_{1-x}Fe_xTe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.01$
$Cd_{1-x}Fe_xSe$		wurtzite	$0 < x \leq 0.20$
$Cd_{1-x}Fe_xTe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.03$
$Hg_{1-x}Fe_xSe$		zinc blende	$0 < x \leq 0.20$
$Zn_{1-x}Co_xSe$	II–VI	zinc blende	$0 < x \leq 0.10$
$Zn_{1-x}Co_xS$		zinc blende	$0 < x \leq 0.14$
$Cd_{1-x}Co_xS$		wurtzite	$0 < x \leq 0.002$
$Cd_{1-x}Co_xSe$		wurtzite	$0 < x \leq 0.09$

* ref. [18] C.J.M. Denissen, Ph.D. thesis (1986) (*in Eindhoven unpublished*)

表 1.3 Mn、Fe、Co を混晶化させた II-VI、II-V、IV-VI 族化合物半導体の結晶構造と混晶比[86]

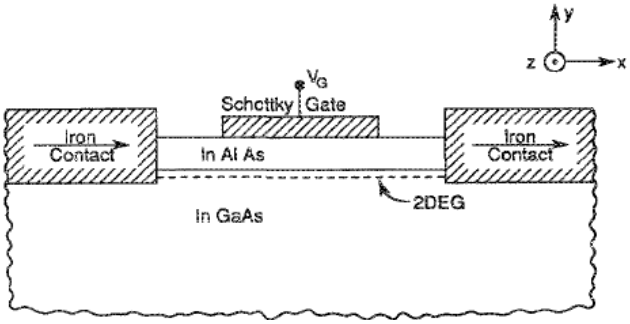


図 1.15 電界効果型スピントランジスタの構造図 [90)]

作製、研究され[81)]、その結果、巨大ファラデー効果[82)]やキャリア誘起強磁性[83)]などの興味深い物理性質を示し、磁性半導体研究に再び注目が集まり始めた。しかしそれらの系のほとんどはキャリア密度が小さいことから、磁性スピン間は反強磁性オーダーしているが長距離秩序を形成していないスピングラス[84)]や常磁性体であり、自発磁化を示さないものであった[85)]。　しかしながら、(Zn,Mn)Se や(Cd,Mn)Te、(Pb,Mn)Te などの II-VI 族または IV-VI 族化合物半導体に多量の磁性元素が固溶可能である事が 1970 年代後半に発見され[86)](表 1.3)、常磁性を示す「希薄磁性半導体」、または II-VI、IV-VI 族化合物半導体に磁性元素が固溶していた事から「混晶半導体」と呼ばれていた[87)]。

このように、初期の磁性半導体研究においては磁性イオンを高い濃度で含む化合物半導体が研究の主役になっている。しかしながら、それらの II-VI 族または IV-VI 族磁性化合物は一部を除いては絶縁体であり常時性を維持する事から、強磁性を示しながら半導体としての電気特性が損なわれない系の探索が重要な課題であった。その一つの候補として GaAs や InP 等の III-V 族化合物半導体が挙げられるが、III-V 族化合物半導体中における Mn 等の磁性イオンの固溶度は低く、表面偏析が発生する問題があった。しかしながら、宗片と大野は 200-300 °C の低温域で MBE 法によって作製する事で(In,Mn)As 薄膜中の Mn の混晶組成を 20 %まで増加させる事が可能である事を示し[88)]、さらに p 型の(In,Mn)As において強磁性を示す事を初めて報告した[89)]。

そして、1990 年に Datta と Das によって 2 次元電子ガス層を用いた電界効果型スピントランジスタが提唱され[90)]、スピン-軌道相互作用によるスピン歳差運動の制御を行う事でスピンデバイスが実現可能である事が示された。そして、1996 年に大野らにより強磁性 p 型 GaAs:Mn が発明され[91)]、さらに 1999 年には GaAs:Mn から GaAs へのスピン注入に成功している[92)]。これまでの「強磁性を示す半導体」とは異なり、母材(GaAs、InAs)のキャリア電子(主に s、p 電子)と磁性元素(Mn)の d 電子がきちんと相互作用(遍歴電子(主に金属)では RKKY 相互作用と呼ばれ、局在系(半導体)では s-p、d 交換相互作用)を示していた。このように、GaAs、InAs を中心とする III-V 族化合物半導体に遷移金属イオンをドープする事で磁性という機能を制御する研究が盛んに行われていた。そして、2000 年に Dietl、大野によって重要な理論予測がなされる[93)]。 それは III-V 族希薄磁性半導体の強磁性起源は Zener による p-d 交換モデルで説明でき、そして p 型の GaN や ZnO に Mn を 5% ドープし、そのホール濃度が 3.5×10^{20}cm^{-3} 以上になると Curie 温度が室温以上になるというもので

あった。この事は GaAs 系強磁性半導体の最大の欠点であった室温に達しない強磁性転移温度を超える材料の開発が可能である事を示唆している。ただ、その強磁性発現機構については AlAs-GaAs-InAs、C、ZnS、Si、G の結晶型である「閃亜鉛鉱型」と ZnO、ZnS、ZnTe、GaN の結晶型である「ウルツ鉱型」に限定して論じており、これ以外の結晶構造をもつ磁性半導体の磁化発現機構の説明はなされていない。しかしながら、ZnO と GaN 等のワイドバンドギャップ半導体が室温強磁性を示す事が理論予測され、その後の室温強磁性半導体開発研究の発端となった。当時から GaN、ZnO は大変注目されていたワイドバンドギャップ半導体材料であったから、多くの研究機関から 300K 以上の Curie 点をもつ GaN や ZnO ベースの希薄強磁性半導体が報告された[94),95),96)]。しかし、それらの希薄磁性半導体において sp-d 交換相互作用等のキャリアと局在スピン間の相互作用が確認されたものは少なく、またナノスケールのスピノーダル分解により薄膜中に微細な析出相が発生し、それが磁性発現の起源になっているのではないかという指摘も相次いだ。現段階でこのような指摘をクリアし、「真の」強磁性半導体と確認されたものは GaAs:Mn、InAs:Mn、ZnTe:Cr[97)]、$(Ti,Co)O_2$[98)]等であり、その中で Curie 点が室温以上のものは ZnTe:Cr、$(TiCo)O_2$ である。

1.4.3　典型及び遷移金属化合物による新しい混晶系

典型金属化合物の混晶は格子定数とバンドギャップ値の制御を主な目的とし、遷移金属化合物の混晶は主に強磁性半導体実現のために研究がなされてきた。II-VI、III-V 族を中心に典型金属と遷移金属のそれぞれの化合物の混晶の作製が試みられ、特に II-VI 族の(Zn,Mn)Te、(Cd,Mn)Te は ZnTe、MnTe の高い混晶比率を実現してきた。しかしながら、高いエネルギー帯域でのバンドギャップ変調が出来ず、また遷移金属化合物が示す物性も磁性が主であり、その他の物性を付加できる可能性が低かった。一方、最も多くの化合物を形成する酸化物において、典型金属化合物と遷移金属化合物が多く存在するが、どちらも同じ結晶型であり、広い組成域での混晶が作製可能である系は殆ど存在せず、唯一の系がコランダム構造酸化物である。さらに　コランダム構造典型金属酸化物であるα-In_2O_3、α-Ga_2O_3、α-Al_2O_3 は光学バンドギャップ値で 3.7-9.0eV の範囲で変化し、さらに弱強磁性体のα-In_2O_3、Mott- Hubbard 絶縁体であり電気磁気効果を示すα-Cr_2O_3、金属-絶縁体転移を示すα-V_2O_3、金属-半導体転移を示すα-Ti_2O_3、p 型半導体であるα-Rh_2O_3 と多様な物性を示すコランダム構造遷移金属酸化物との混晶が作製出来る可能性がある。それぞれの化合物の a 軸及び c 軸の格子長、イオン半径値と光学バンドギャップ値、そして c/a の軸比とイオン半径値の相関を図 1.16 に示す。

図 1.16(a)、(b)から、(α-In_2O_3)-(α-Ga_2O_3)-(α-Al_2O_3)の混晶系の a 軸及び c 軸の格子定数は、遷移金属酸化物の格子定数をカバーしており、遷移金属酸化物、典型金属酸化物間での格子不整合度が 0 である積層構造や、遷移金属-典型金属酸化物の混晶同士の格子不整合度が 0 である積層構造の作製が可能となる。さらに、α-Al_2O_3、α-In_2O_3 と比較して、α-Ga_2O_3 と遷移金属酸化物の混晶は格子定数差が小さく、広い組成範囲での混晶作製が可能となる。そして、光学バンドギャップ値、格子定数ともに、α-Ga_2O_3 は(α-In_2O_3)-(α-Ga_2O_3)-(α-Al_2O_3)の混晶系の真ん中になるため、格子定数及びバンドギャップ制御において中心的な材料となる。

また、図 1.16(c)より、α-Ga_2O_3 と遷移金属酸化物のイオン半径値が近く、混晶作製には有利である。そして、α-Ga_2O_3 はイオン半径値においても(α-In_2O_3)-(α-Ga_2O_3)-(α-Al_2O_3)の混晶系の中間値であるため、中心材料となる。そして図 1.16(d)より c/a パラメータとの比較から、遷移金属酸化

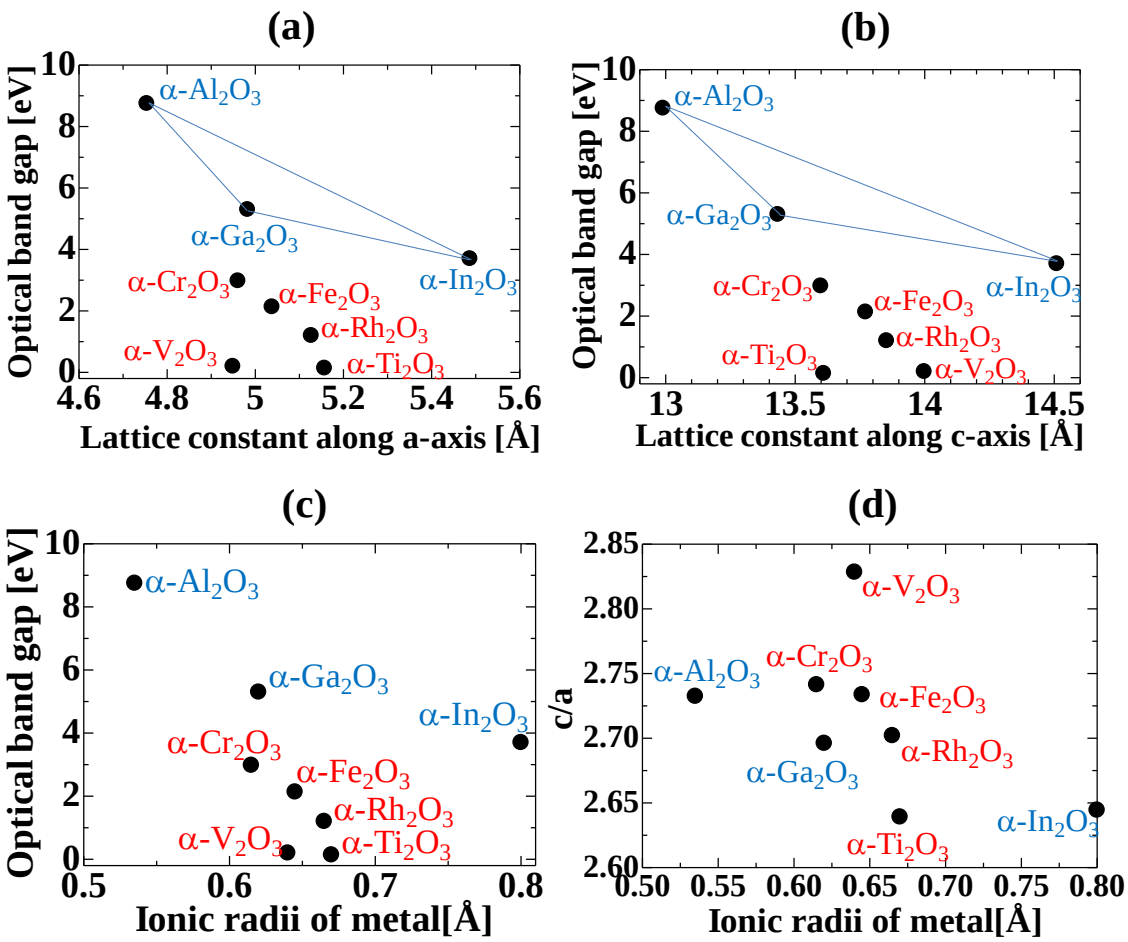


図 1.16 コランダム構造酸化物の光学バンドギャップと a 軸長(a)、c 軸長(b)、イオン半径(c)の関係と、c/a 軸比とイオン半径の相関

物のイオン半径値が特定の範囲に集中し、単位格子の c 軸方向の伸縮幅が、典型金属酸化物よりも大きい事を示している。典型金属酸化物の中でも、α-Ga_2O_3 は単位格子の伸縮具合も遷移金属酸化物の中間値であり、かつイオン半径値も近いため、コランダム構造遷移金属酸化物と典型金属酸化物の混晶作製においてはα-Ga_2O_3 をホスト材料にする事が重要である。

本研究はこのような視点に立ち、α-Ga_2O_3 を中心としたコランダム構造酸化物による新しい混晶系を提案し、バンドギャップ及び格子定数制御と、磁性を中心とした機能制御の可能性について探求した。そして、この混晶系の作製にはα-Ga_2O_3 が極めて重要な役割を担うため、その薄膜の作製及び結晶成長のメカニズムについての検討をし、混晶作製上の重要な知見を得る事について追求した。

1.5　本論文の目的と構成

本研究は、酸化物半導体材料、とりわけコランダム構造酸化物の混晶系開拓に関する研究である。半導体研究の歴史を鑑みると新しい材料の開発研究は常に重要な意味をもち、いつの時代にも材料探索研究による新しい化合物半導体の出現が望まれ、それが実現して我々の社会を支えてきた。その新しい半導体材料研究の萌芽になる材料群として本研究ではコランダム構造酸化物がもつ物性に着目し、薄膜成長と物性評価を通してこの混晶系がもつポテンシャルの発掘を通して、将来に向けた新しい混晶設計の概念を築き、新しい物性探索による機能の創成を目的に行ったものである。

以下に各章の内容を示す。

(1) 半導体材料研究の歴史とコランダム構造酸化物 (1 章)

半導体と人類の関わりあいの歴史から材料研究の意義を示し、そして酸化物と人類が歩んできた歴史から今日の酸化物材料研究の背景を述べる。特に銅系高温超伝導体の発見から今日の磁性半導体研究へと続く中で酸化物が果たしてきた役割を説明する。そしてコランダム構造遷移金属酸化物が特異な物性を示す理論背景を、電子軌道とそれが形成するバンド構造から示しコランダム構造酸化物が物性面から新しい分野を担え得る可能性について述べる。最後にコランダム構造混晶薄膜作製において本論文でα-Ga_2O_3を中心材料に据えた理由について、各金属のイオン半径比及び格子長と光学バンドギャップ値の比較から述べる。

(2) 酸化ガリウム薄膜の構造評価 (2 章)

酸化ガリウムの 5 つの結晶多形やバンド構造、深紫外光検知器等の今まで成し遂げられてきた応用研究成果について述べ、酸化ガリウム研究の全体像を示す。酸化ガリウムの材料研究ではこれまで熱的最安定相であるβ-Ga_2O_3が用いられてきたが、混晶作製という観点ではα-Ga_2O_3の方が利点は多い。そこでミスト化学気相成長(Chemical vapor deposition: CVD)法によって c 面サファイア基板上に高品質なα-Ga_2O_3薄膜を作製し、サファイア基板とα-Ga_2O_3薄膜の格子不整合度が 3.2～4.5%と大きいにも関わらず、高品質な薄膜が得られた理由について断面及び平面の透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)観察を行い、らせん転位と刃状転位密度評価による解明を試み、結晶成長機構についても言及する。さらに YSZ(100)及び(111)基板上にβ-Ga_2O_3薄膜を作製し、ミスト CVD 法で作製したGa_2O_3薄膜の結晶構造の基板結晶構造依存性について述べる。

(3) (α-Al_2O_3)-(α-Ga_2O_3)-(α-In_2O_3)混晶系の作製と結晶構造 (3 章)

コランダム構造をもつ典型金属酸化物とその混晶の薄膜作製及び構造、光学特性評価について述べる。α-Ga_2O_3を混晶系の中心酸化物に据え、光学バンドギャップ値を増大させる事を目的として c 面サファイア基板上にα-$(Al,Ga)_2O_3$の混晶薄膜を作製し、XRD の 2θ/θ、ωスキャンによる結晶性評価を行い、その結果について述べる。さらに窒素パージ条件下で深紫外領域での透過率測定を行い、光学バンドギャップ値と Al 濃度の相関について考察し、α-$(Al,Ga)_2O_3$混晶のバンドギャップエンジニアリングの可能性について言及する。一方で光学バンドギャップ値を小さくする

ために、c 面サファイア基板上にα-$(In,Ga)_2O_3$の混晶薄膜の作製を行い、その結果を示す。前実験として YSZ(111)基板上にビックスバイト構造 In_2O_3 薄膜を作製し、高品質な薄膜が成長可能である事を確認してから c 面サファイア基板上に単相のコランダム構造α-In_2O_3 薄膜を作製するためにα-Fe_2O_3 バッファー層の導入を行い、得られた薄膜の結晶性評価、光学特性評価結果を示す。さらにα-$(In,Ga)_2O_3$ 混晶薄膜の作製結果についても言及する。

(4) コランダム構造遷移金属酸化物薄膜の作製 (4 章)

コランダム構造をもつ遷移金属酸化物薄膜の作製結果について述べる。まずα-Ga_2O_3 との全率固溶体形成に最適な遷移金属酸化物を、Ga^{3+}イオンと各遷移金属イオンとのイオン半径比、電気陰性度比の比較、α-Ga_2O_3 と各遷移金属の格子定数差からの考察を行い、α-Fe_2O_3、α-Cr_2O_3、α-V_2O_3 を候補材料として選定したのでその考察過程を述べる、そしてα-Fe_2O_3 薄膜を c 面サファイア基板上に作製し結晶性評価結果、光学特性評価結果から高品質な薄膜が得られた事について述べる。そしてα-Cr_2O_3、α-V_2O_3 薄膜、及びそれらの遷移金属酸化物とα-Ga_2O_3 との混晶薄膜を作製し、結晶性評価及び薄膜作製条件の面からα-Fe_2O_3、α-Cr_2O_3、α-V_2O_3 のうち、どの遷移金属酸化物がα-Ga_2O_3 との全率固溶体形成に最適であるか述べる。

(5) α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄製の結晶構造と磁気特性 (5 章)

α-Ga_2O_3 とα-Fe_2O_3 の混晶薄膜であるα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜の作製及びその構造、磁気特性評価について述べる。α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜は c 面サファイア上に作製し、全 Fe 濃度領域における結晶性評価及び、微小領域での構造評価を X 線回折測定と TEM 観察、及び TEM 観察時のエネルギー分散型 X 線分析(Energy dispersive x-ray spectrometry: EDX)による組成マッピング測定により行い、マクロな領域とミクロな領域での構造評価から、α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜の総合的な結晶性及び組成均質性について述べる。また超伝導量子干渉素子(Superconducting quantum interference device: SQUID) を用いてα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜の磁気特性評価を行い、磁気特性の Fe 濃度依存性や温度依存性からその磁気的挙動について述べる。また、その磁化発現機構について、磁気特性評価結果とバンド計算結果から Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用が考えられ、その考察結果について言及する。

参考文献

[1] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, 古賀 憲司, 野依 良治, 村橋 俊一 監訳, 大嶌 幸一郎, 小田嶋 和徳, 小松 満男, 戸部 義人 訳: 「ボルハルト・ショアー　現代有機化学 (第 4 版)　[上]」(化学同人 2004)
[2] J. Bardeen and W. H. Brattain: Phys. Rev. **74** (1948) 230
[3] 奥山 幸祐: 日本半導体製造装置協会会報 **120** (2009) 9
[4] ジョージ・ジョンソン, 渕 一博 訳:「人工知能の未来は　AI はいま、どこまで人間らしくなったか (初版)」 (日本実業出版 1988)
[5] 甘利 俊一 監修, 日本学術会議 編: 「ニューロコンピュータの現状と未来 (第 2 版)」(共立出版株式会社 1991)
[6] 北田 正弘:「初級金属学(第 1 版)」(アグネ 1978)
[7] S. Paidassi, J. Spitz and J. Besson: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 105
[8] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B **64** (1986) 189
[9] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1
[10] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. GaO, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908
[11] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao: Phys. Rev. B **50** (1994) 4260
[12] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296
[13] K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 010001
[14] 川端 昭, 大森 豊明　共編: 「電気・電子材料工学(初版)」(培風館 1987)
[15] 津田 惟雄, 那須 奎一郎, 藤森 淳, 白鳥 紀一　共著,　鈴木 平, 近角聰信, 中嶋 貞雄 編集:「電気伝導性酸化物 (改訂第 9 版)」 (裳華房 2006)
[16] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, and M. Kawasaki: Science **315** (2007) 1388
[17] A. Tsukazaki, S. Akasaka, K. Nakahara, Y. Ohno, H. Ohno, D. Maryenko, A. Ohtomo, and M. Kawasaki: Nat. Mater **9** (2010) 889
[18] Francis S. Galasso 著, 加藤 誠軌, 植松 敬三 訳: 「図解 ファインセラミックスの結晶化学(第 3 版)」(アグネ技術センター 2010)
[19] R. W. G. Wyckoff: Crystal Structure **2** (1964) 8
[20] 長倉 三郎,井口 洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤 文隆, 久保 亮五 編集:「岩波 理化学辞典 第 5 版」(岩波書店 2006)
[21] J. M. D. Coey: Acta. Cryst. **B26** (1970) 1876
[22] M. Catti and G. Sandrone: Faraday Discussions **106** (1997) 189
[23] E. T. Arakawa and M. W. Williams: J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 735.
[24] M. E. Innocenzi, R. T. Swimm, M. Bass, R. H. French, A. B. Villaverde, and M. R. Kokta: , J. Appl. Phys. **67** (1990)7542.
[25] E. Loh: J. Chem. Phys. **44** (1966) 1940.
[26] H. H. Tippins: Phys. Rev. B. **1** (1970) 126
[27] D. F. Heath and P. A. Sacher: Appl. Optics **5** (1966) 937
[28] Edward D. Palik 編集: 「Handbook of Optical Constants of Solids(vol.2)」(Academic Press 1991)
[29] 応用物理学会 結晶工学分科会　編集: 「Crystal Letters No.49」(応用物理学会 結晶光学分科会 2012)
[30] A. B. Rahane, M. D. Deshpande,and S. Chakraborty: J. Phys. Chem. A. **116** (2012) 10559
[31] G. Sinha, K. Adhikary, and S. Chaudhuri: J. Crys. Growth **276** (2005) 204
[32] D. Shinohara and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7311
[33] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, Ch. Y. Wang, D. J. Payne,A. Bourlange,H. Zhang,G. R. Bell,V. Cimalla,O. Ambacher,R. G. Egdell,F. Bechstedt,and C. F. McConville: Phys. Rev. B. **79** (2009) 205211
[34] N. Suzuki, K. Kaneko, and S. Fujita: J. Cryst. Growth (*in press*)
[35] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo and S. Iwai: Acta Cryst. **B36** (1980) 228
[36] M. Marezio and J. P. Remeika: J. Chem. Phys. **46** (1967) 1862
[37] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, A. W. Sleight: Inorg. Chem. **8** (1969) 1985
[38] R. D. Shannon: Acta. Cryst. **A32** (1976) 751
[39] D. B. McWhan and J. P. Remeika: Phys. Rev. B. **2** (1970) 3734
[40] A. Jayaraman, D. B. McWhan, J. P. Remeika, and P. D. Dernier: Phys. Rev. B. **2** (1970) 3751

[41] A. Menth and J. P. Remeika: Phys. Rev. B. **2** (1970) 3756
[42] A. C. Gossard, D. B. McWhan, and J. P. Remeika: Phys. Rev. B. **2** (1970) 3762
[43] R. M. Moon: Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 527
[44] J. M. Honig and T. B. Reed: Phys. Rev. **174** (1968) 1020
[45] 安達 健五 著, 鈴木 平, 近角 聡信, 中嶋 貞雄 編集:「化合物磁性 –局在スピン系(第 5 版)」(裳華房 2007)
[46] J Ashkenazi, M. G. Vincent, K. Yvonf, and J. M. Honig: J. Phys. C **14** (1981) 353
[47] G. Keller, K. Held, V. Eyert, D. Vollhardt, and V. I. Anisimov: Phys. Rev. B. **70** (2004) 205116
[48] H. Kuwamoto, J. M. Honig, and J. Appel: Phys. Rev. B. **22** (1980) 2626
[49] K. E. Smith, V. E. Henrich: Phys. Rev B. **50** (1994) 1382
[50] J. Yahia and H. P. R. Frederiksz: Phys. Rev. **123** (1961) 1257
[51] S. C. Abrahams: Phys. Rev. **130** (1963) 2230
[52] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70** (1998) 1039
[53] M. A. Afifi, M. M. Abdel-Aziz, I. S. Yahia, M. Fadel, and L. A. Wahab: J. Alloys Compd. **455** (2008) 92
[54] C. S. Cheng, H. Gomi, and H. Sakata: Phys. Status Solidi A **155** (1996) 417
[55] P. Hones, M. Diserens, and F. Lévy: Surf. Coat. Tech. **120-121** (1999) 277
[56] S. U. M. Khan and J. Akikusa: J. Phys. Chem. **103** (1999) 7184
[57] S. Mohanty and J.Ghose: J. Phys. Chem. Solidi **53** (1992) 81
[58] R.J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, and G. Shirane: Phys. Rev. B. **1** (1970) 2211
[59] I. Dzyaloshinsky: J. Phys. Chem. Solids **4** (1958) 241
[60] T. Moriya: Phys. Rev. **120** (1960) 91
[61] F. P. Koffyberg: J. Phys. Chem. Solids: **53** (1992) 1285
[62] S. Gottesfeld: J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 272
[63] W. R. Robinson: Acta. Cryst. **B31** (1975) 1153
[64] C. E. Rice and W. R. Robinson: Mat. Res. Bull. **11** (1976) 1355
[65] Newnham R E, de Haan Y M: Zeitschrift fuer Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie **117** (1962) 235
[66] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger: Am.Mineral. **51** (1966) 123.
[67] 永井 治男, 安達 定雄, 福井 孝志 著 :「III-V 族半導体混晶(第 2 版)」(コロナ社 1993)
[68] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson: Phys. Rev. Lett. **9** (1962) 366
[69] N. Holonyak, Jr, and S. F. Bevacqua: Appl. Phys. Lett. **1** (1962) 82
[70] F. P. Kapron, D. B. Keck, and R. D. Maurer: Appl. Phys. Lett. **17** (1970) 423
[71] M. Horiguchi and H. Osanai: Electron. Lett. **12** (1976) 310
[72] T. Moriyama, O. Fukuda, K. Sanada, K. Inada, T. Edahiro, and K. Chida: Electron. Lett. **16** (1980) 698
[73] A. Sasaki, M. Nishiuma, and Y. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 1695
[74] J. D. Lee 著, 浜口 博 訳: 「基礎無機化学(改訂版)」(東京化学同人 2003)
[75] 中島 一雄 責任編集: 「エピタキシャル成長のフロンティア(初版)」(共立出版 2011)
[76] S. V. Houten: Phys. Lett. **2** (1962) 215
[77] N. Menyuk, K. Dwight, R. J. Arnott, and A. Wold: J. Appl. Phys. **37** (1966) 1387
[78] P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, and M. Robbins: Phys. Rev. Lett. **15** (1965) 493
[79] 田中 雅明: 応用物理 第 78 巻 第 3 号 (2009) 205
[80] C. Müller, H. Lippitz, J. J. Paggel, and P. Fumagalli: J. Appl. Phys. **95** (2004) 7172
[81] N. Samarth and J. K. Furdyna: Proceedings of the IEEE **78** (1990) 990
[82] D. U. Bartholomew, J. K. Furdyna, and A. K. Ramdas: Phys. Rev. B **34** (1986) 6943
[83] T. Story, R. R. Gałązka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 777
[84] A. Twardowski, C. J. M. Denissen, W. J. M. de Jonge, A. T. A. M. de Waele, M. Demianiuk, and R. Triboulet: Solid State Commun. **59** (1986) 199
[85] 佐藤 勝昭, 石橋 隆幸: 日本物理学会誌 第 56 巻 第 7 号 (2001) 510
[86] W. J. M. de Jonge and H. J. M. Swagten: J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991) 322
[87] 宗片 比呂夫: 日本結晶成長学会誌 第 27 巻 第 4 号 (2000) 225
[88] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1849
[89] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chang: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2664
[90] S. Datta and B. Das: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 665
[91] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye: Appl. Phys. Lett. **69**

(1996) 363
[92)] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom: Nature **402** (1999) 790
[93)] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand: Science **287** (2000) 1019
[94)] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3473
[95)] S. Sonoda, S. Shimizu,T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori: J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 1358
[96)] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, and G. A. Gehring: Nat. Mater. **2** (2003) 673
[97)] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 207202-1
[98)] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono,T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma: Science **291** (2001) 854

第 2 章

酸化ガリウム薄膜の構造評価

2.1　はじめに

ミスト CVD 法を用いる事で c 面サファイア基板上において c 軸方向の結晶配向性が高い α-Ga_2O_3 薄膜が作製可能な事が 2008 年に篠原らによって報告された[1)]。高品質なα-Ga_2O_3 薄膜の初めての作製報告であったが、以下の 2 点についてその理由を解明する必要があった。

1. α-Ga_2O_3 とα-Al_2O_3 (サファイア)の格子不整合度が非常に大きい。α-Ga_2O_3 の格子長は a =0.49825 nm、c = 1.3433 nm[2)]であり、α-Al_2O_3 の格子長は a =0.4754 nm、c = 1.299 nm[3)]であり、それぞれの格子不整合度は 4.58% (a 軸) 3.29% (c 軸)であり、これほど大きな格子定数差をもつにも関わらず c 軸配向性が極めて高いα-Ga_2O_3 薄膜が作製されたのか、その理由が解明されていない。

2. α-Ga_2O_3 結晶は常温常圧下では熱エネルギー的に準安定相であり、最安定相はβ-Ga_2O_3 である事が Foster らによって報告され[4)]、Remeika によりβ-Ga_2O_3 粉末を 44 kbars (約 44000 気圧)、1000℃の条件下におくとα-Ga_2O_3 の粉末結晶になる事が報告された[5)]。これらの結果から、常圧下で、かつ 470 ℃という低温でなぜ準安定相のα-Ga_2O_3 結晶が得られたのか分かっていない。

本章では、c 面サファイア基板上にα-Ga_2O_3 薄膜を作製し、その断面及び平面方向の高分解能透過型電子顕微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope: HR-TEM)観察を行う事で、α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面での格子緩和機構の解明を行い、またα-Ga_2O_3 結晶が作製出来た理由についても考察する。

2.2　酸化ガリウム薄膜の構造評価

2.2.1 基礎物性

酸化ガリウムにはα、β、γ、δ、εの 5 つの結晶構造が存在する[6)]。α-Ga_2O_3 の結晶点群は三方晶系、$\bar{3}m(D_{3d})$の点群、167 番の空間群である $R3c$ に属するコランダム構造をもち、結晶内部には圧電性、自発分極、旋光性はない[7)]。α-Ga_2O_3 の最初の報告は 1925 年の Goldschmidt によるものである[8)]。β-Ga_2O_3 の結晶点群は単斜晶系、$2/m(C_{2h})$の点群、12 番の空間群である $C2/m$ に属するβ-gallia 構造をもっている。結晶内部には圧電性、自発分極、旋光性はない[7)]。また結晶の配位数はα-Ga_2O_3 が 6 配位、β-Ga_2O_3 が 4 配位と 6 配位が混在している。光学バンドギャップ値はそれぞれ 4.9 eV (β-Ga_2O_3)[9)]、5.3 eV (α-Ga_2O_3)1[)]である。電気特性としてはβ-Ga_2O_3 は結晶中の酸素空孔により n 型半導体となり[10)]、α-Ga_2O_3 は絶縁体とみなされていたが、Sn をドープする事で導電性を発現する

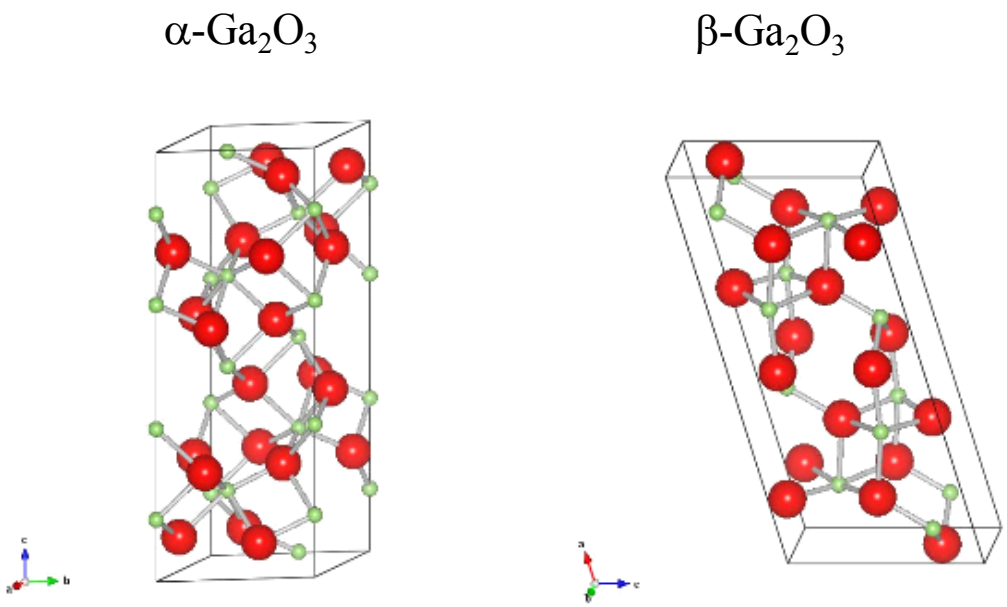


図 2.1　α-Ga_2O_3 とβ-Ga_2O_3 の結晶構造

事が川原村、赤岩らによって報告されている[11),12)]。

2.2.2 酸化ガリウム応用研究の現状

酸化ガリウムを用いた応用研究では、最も成長が容易であるβ-Ga_2O_3 が用いられる事が多い。高温で結晶構造が安定である事を利用したガスセンサー[13)、14)]や、大きなバンドギャップ値を利用した深紫受光素子[15)、16)、17)]、電界効果トランジスタ[18)]、パワーデバイス[19)]である。特にパワーデバイス応用は非常に注目を集めており、β-Ga_2O_3 をチャネル層にして簡素な構造で作製した MESFET 素子が三端子オフ状態でのドレイン耐圧が約 250 V と非常に大きな値を示した事から SiC、GaN に競合し得る材料として研究が進められている。

2.3　結晶成長技術

2.3.1 ミスト気相成長法の特徴

半導体薄膜の結晶成長方法として、分子線エピタキシー (Molecular beam epitaxy: MBE)法、パルスレーザー堆積 (Pulsed laser deposition: PLD)法、スパッタリング法、有機金属気相成長 (Metal organic chemical vapor deposition: MOCVD)法などが発明され、発展を遂げてきた。しかし、これらの成長方法は全て真空環境を必要とし、特に MBE 法では蒸発させた金属原子の平均自由行程をなるべく大きくするために高真空が要求され、PLD 法ではレーザーによって蒸発されたセラミックターゲットから出たプルームを対向基板へ到達させるために真空雰囲気が必要である。そして化合物作製において、目的とする化合物薄膜の組成制御を行うためにも真空が必要となる。例えば窒化物を作製する際は酸化ガリウムの生成を抑えるために酸素の混入を極力抑えて、窒素分圧を

高くする事が求められる。しかし作製する薄膜の組成が酸化物であれば、必ずしも真空条件、密閉雰囲気下で製膜する必要がない。

このような概念からミスト CVD 法は誕生した。ミスト CVD 法は大気開放下での酸化物薄膜作製が可能であり、真空プロセスを要しない事から短時間で大量のサンプルを作製する事が出来る。また、その作製用途に合わせて管状炉型、リニアソース型、ファインチャネル型の 3 種の装置が存在する。ここでは本研究で主に用いた管状炉型、ファインチャネル型装置について述べる。

1. 管状炉型ミスト CVD 装置

装置構成図と実際の装置写真を図 2.2 に示す。前駆体溶液として主にアセチルアセトンを配位子とする有機金属錯体を超純水、またはメタノール等の有機溶媒に完全溶解させたものを用いた。有機金属錯体に含まれている金属は、目的生成物の金属である。この前駆体溶液を超音波振動子(周波数: 2.4 MHz)を用いて 3μm 程度の粒子径のミスト状態にし、そのミストを酸素や窒素、空気等のキャリアガスを用いて高温にした電気炉内に導入し熱分解反応、化学反応を起こして炉内全体に薄膜を形成する。この時、石英管内に設置したサンプル台においた基板上においても製膜が行われる。

本装置の利点としては、装置のセットアップが容易であり、またサンプル台が取り出しやすい為、簡便に、そして短期サイクルにて製膜が可能なので新物質作製実験や製膜条件の検討等に非常に用い易い。一方で炉内全体に製膜されてしまうため原料利用効率が非常に小さく、工業生産装置としては不向きである。

2. ファインチャネル型ミスト CVD 装置

管状炉型ミスト CVD 装置に対し、原料利用効率を数%まで高めたのがファインチャネル型ミスト CVD 装置である。装置構成図と実際の装置写真を図 2.3 に示す。管状炉型装置との大きな違いは加熱部の形状である。基板を上下の SUS 板で挟み込むことで、流路を狭め、基板に直接ミストが到達するように工夫されている。

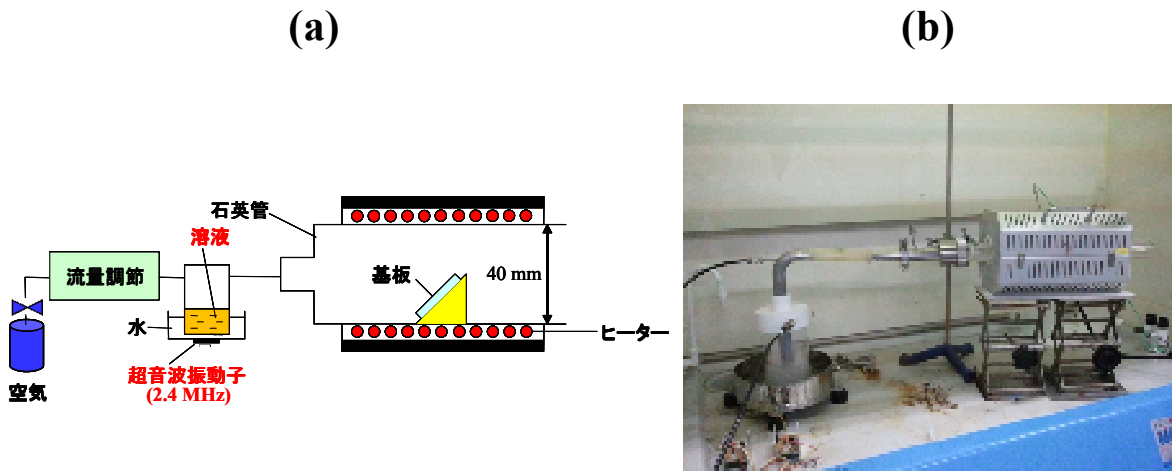


図 2.2　管状炉型ミスト CVD 装置の(a)構成図と(b)実際の装置写真

図 2.3　ファインチャネル型ミスト CVD 装置の(a)構成図と(b)実際の装置写真

2.3.2 各種酸化物の結晶成長

これまでミスト CVD 装置を用いて様々な酸化物薄膜の製膜を行ってきた。その一覧を図 2.4 に示す。遷移金属酸化物のうち Sc を除いた全ての 3d 電子ブロック金属(Ti-Cu)と 4d(Zr、Nb)、5d(La)、4f(Ce、Gd)の一部の遷移金属酸化物が作製可能である。また、典型金属酸化物では、2s(Li)、3s(Mg)の一部と、3d(Zn)、3p(Al)、4p(Ga、Ge)、5p(In、Sn、Sb)の全てが作製可能である。そして、非金属酸化物の中では酸化珪素(SiO_2)の作製が可能である。

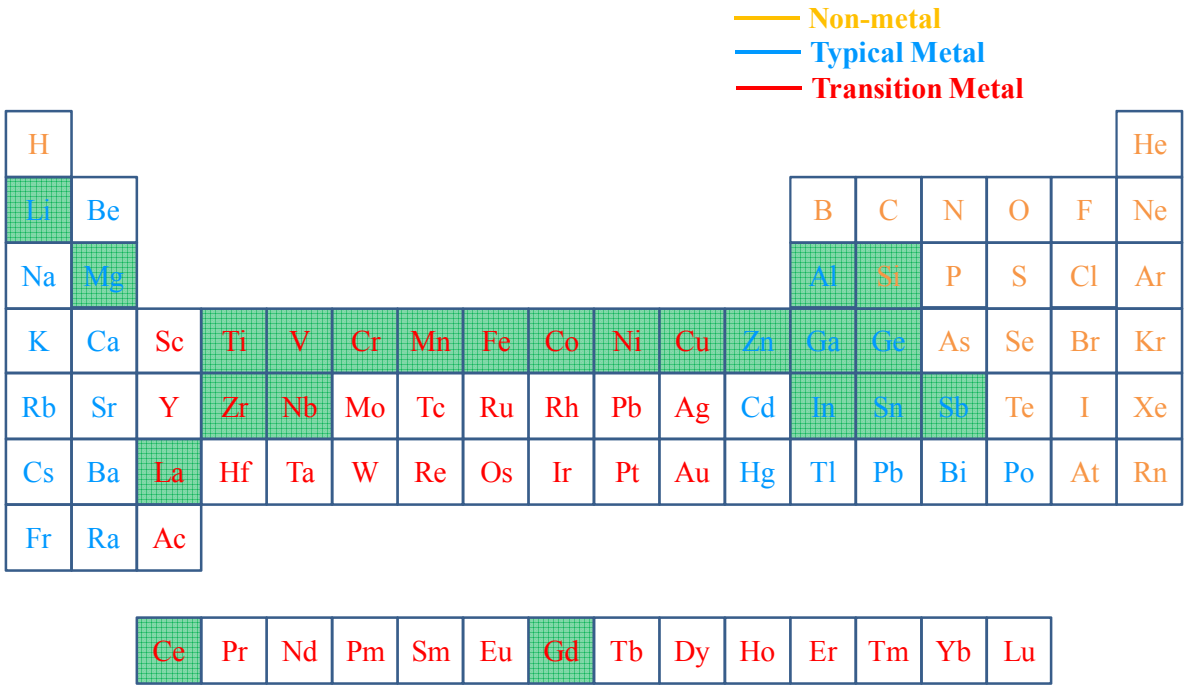


図 2.4　ミスト CVD 法で作製出来た酸化物の金属種(緑色)の周期表での位置

2.4 c 面サファイア基板上へのα-Ga_2O_3 薄膜の成長

2.4.1 α-Ga_2O_3 薄膜作製の条件

本実験で作製したα-Ga_2O_3 薄膜の作製条件を表 2.1 に示す。前駆体溶液は Aldrich 製純度 99.99%のガリウムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3Ga$]粉体を体積モル量が 0.05mol/L となるように秤量し、超純水溶液を加えてから、体積比 0.4%の塩酸原液を加え、超音波洗浄機にて 90 分間撹拌した。その溶液を用いて管状炉型ミスト CVD 装置にてガス種として圧縮空気を、ガス流量が供給ガス 1.5L/分、希釈ガス 0.5L/分に固定し製膜を行った。

製膜に用いた基板は c 面サファイア基板であり、ダイヤモンドカッターにより基板を切り出し、基板前処理としてアセトン溶媒中で 5 分間、さらにエタノール溶媒中で 5 分間、超純水溶媒中にて 5 分間の超音波洗浄を行った。

2.4.2 断面 TEM の回折スポットからの結晶構造評価

図 2.5 は試料 199 番を晶帯軸[10$\bar{1}$0]方向から観察したα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の電子線回折像である。X 線回折測定結果から c 軸方向に配向成長しており、またロッキングカーブの半値幅が 205 arcsec と小さく結晶性が高い事が分かっており、電子線回折像もコランダム構造に起因するスポット以外は観察されなかった。さらに、a 軸、c 軸ともにα-Al_2O_3 の格子長がα-Ga_2O_3 よりも小さいため、α-Al_2O_3 の回折スポットはα-Ga_2O_3 の外側に現れた。中央の輝線から外側の高次回折スポットにかけて、α-Ga_2O_3 のそれぞれの回折スポットの外側にα-Al_2O_3 の回折スポットが現れており、α-Ga_2O_3 製膜がα-Al_2O_3 と同じコランダム構造を有している可能性が示唆される。面内方向の X 線回折測定の結果から、コランダム構造に由来する 6 つのピークがϕスキャンにより得られ、TEM の電子線回折像の結果と合わせて、α-Ga_2O_3 薄膜は高い確度でコランダム構造を有している事が示される。

Sample No.	Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
199 261 G38	Gallium Acetylacetonate [$(C_5H_8O_2)_3Ga$]	Ultra Pure Water + HCl 0.4%	Sapphire (0001)	470	30 50 60	[1.5, 0.5] [1.5, 0.5] [2.0, 2.0]

表 2.1 α-Ga_2O_3 薄膜の作製条件

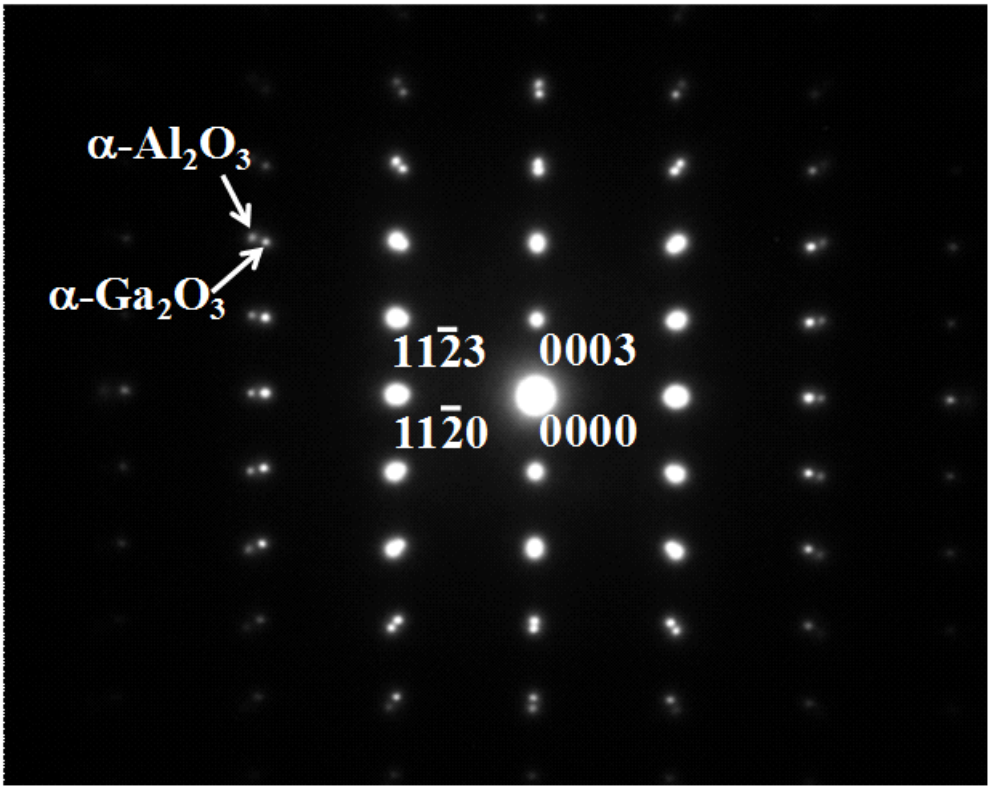


図 2.5 [10$\bar{1}$0]方向から観察したα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の電子線回折像

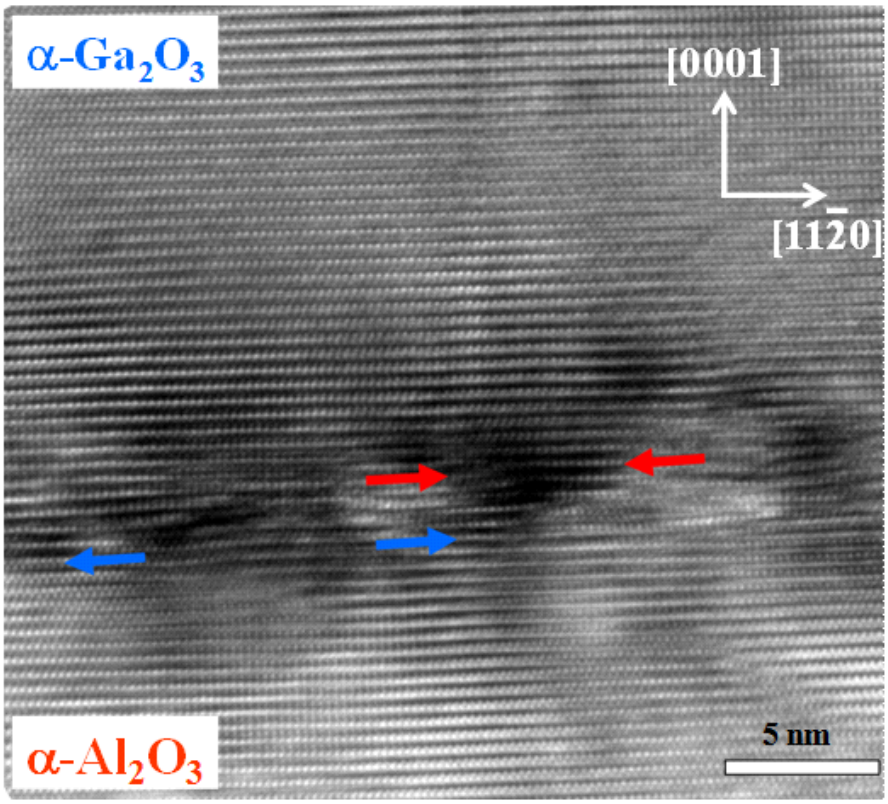


図 2.6 [10$\bar{1}$0]方向から観察したα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 像

2.4.3　α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の格子定数差緩和機構

図 2.5 で示したα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の実像を図 2.6 に示す。薄膜及び基板において c 軸に垂直な方向の結晶格子がはっきりと確認できるが、α-Ga_2O_3 はα-Al_2O_3 から面内圧縮応力を受けて歪み、歪み場により全体に黒いコントラストが見られる。また一方でα-Al_2O_3 はα-Ga_2O_3 から面内引張応力歪みを受けており、同様に黒いコントラストが確認される。また、界面近傍においてはさらに顕著であり、圧縮応力歪みによる黒いコントラストがスポット状に現れており、界面の境界を明瞭に確認する事が出来ない。また断面 TEM 観察結果から、このサンプルの膜厚は 72nm であった。X 線回折ωスキャンロッキングカーブ測定におけるα-Ga_2O_3 0006 ピークの半値幅は 205 arcsec であった事から、より半値幅が小さいサンプルを作製し、同じ晶帯軸方向から観察する事で断面 TEM 像にどのような変化が現れるか検証した。

試料番号 199 番のα-Ga_2O_3 薄膜よりもより高品質の薄膜を作製するために流量を変化させたところ、試料番号 G38 のサンプルの条件でα-Ga_2O_3 0006 ピークの半値幅が 22.3 arcsec のものが得られた。しかしながら、このサンプルは僅かにβ-Ga_2O_3 相を含むものであった。その 2θ/θスキャンとωスキャンプロファイルを図 2.7 に示す。僅かにβ-Ga_2O_3 相を含むものの、c 軸方向の半値幅が非常に小さいため断面 TEM 観察を行った。

図 2.8 はその観察像である。[11$\bar{2}$0]方向に沿って、白と黒のコントラストで示される明瞭な周期構造が確認される。これは前述のような薄膜、基板それぞれが受ける圧縮、引張応力に起因しているが、その 1 周期あたりの長さが 5.0 nm であり、これは[11$\bar{2}$0]方向におけるα-Ga_2O_3 結晶格子 20 個分の長さ(1 個=0.249 nm)とα-Al_2O_3 結晶格子 21 個分の長さ(1 個=0.238 nm)にほぼ等しい。つまり、α-Al_2O_3 の結晶格子が 1 つ余分に入る事で格子不整合を緩和している。この断面 TEM 像は Narayan らが ZnO/α-Al_2O_3 等で 提唱した domain epitaxy と非常に似ている[20]。α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 の格子不整合が緩和されている機構の一つであり、結晶格子が 1 つ余分に入っている事は刃状転位の混入を示唆する。

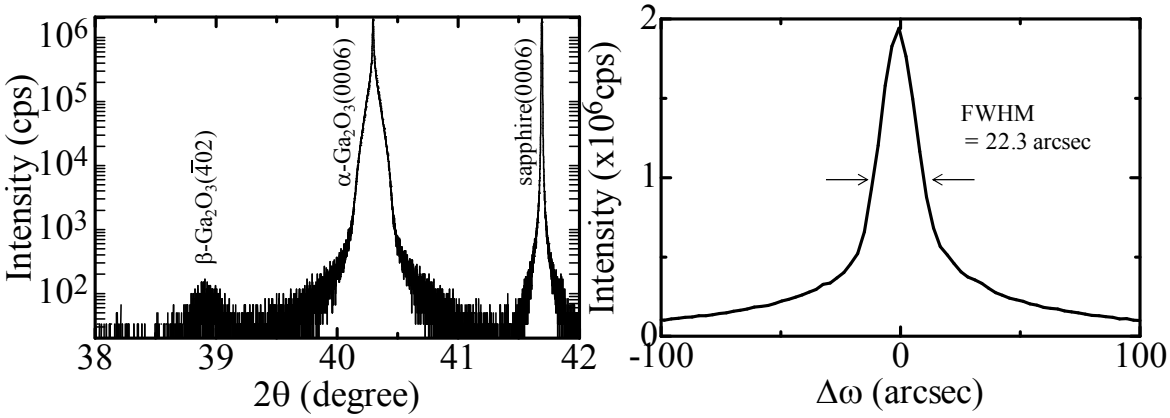


図 2.7 α-Ga_2O_3 薄膜の XRD プロファイル

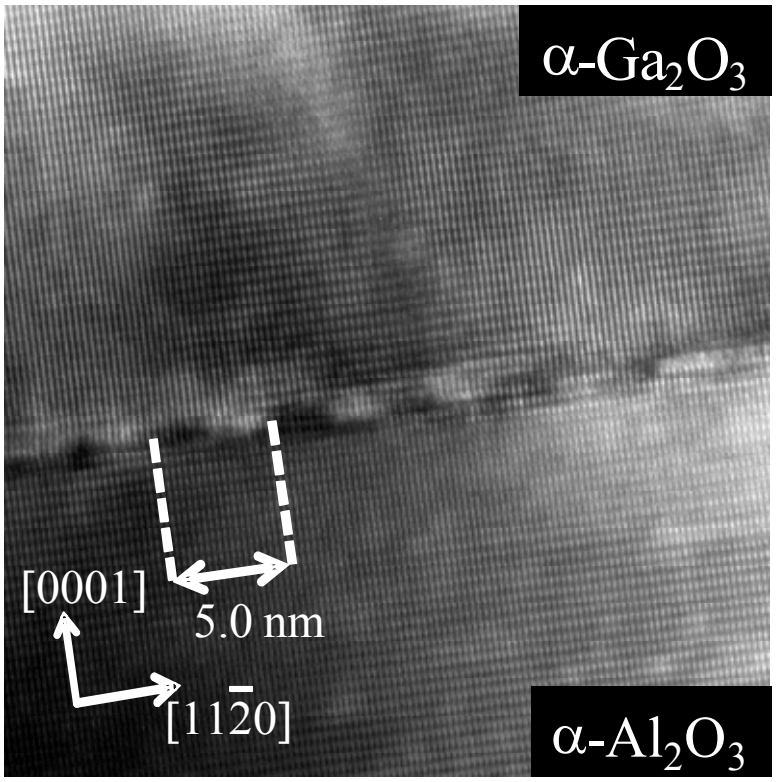


図 2.8 [10$\bar{1}$0]方向から観察したα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 像

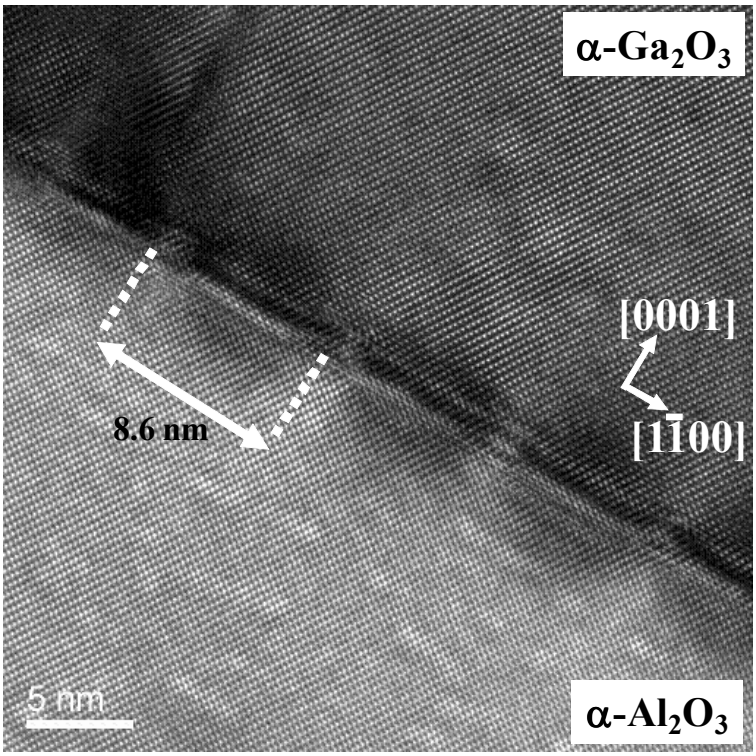


図 2.9 [11$\bar{2}$0]方向から観察したα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 像

さらに、[10$\bar{1}$0]と垂直方向である 11$\bar{2}$0 方向からも観察した。図 2.9 はその断面観察図である。晶帯軸を[11$\bar{2}$0]にして観察した場合も、domain epitaxy による緩和機構が確認された。周期構造の 1 周期あたりの長さは 8.6 nm であり、これは[10$\bar{1}$0]方向から観察した場合と同様に[1$\bar{1}$00]方向におけるα-Ga_2O_3 結晶格子 20 個分の長さ(1 個=0.43 nm)とα-Al_2O_3 結晶格子 21 個分の長さ(1 個=0.41 nm)にほぼ等しい。つまり、[1$\bar{1}$00]方向においてもα-Al_2O_3 の結晶格子が 1 つ余分に入る事で格子不整合を緩和している。[10$\bar{1}$0]方向から観察した場合の domain epitaxy 成長後の結晶格子の模式図を図 2.10 に示す。α-Ga_2O_3 結晶格子 20 個おきに刃状転位が入り、格子定数差を緩和している様子が分かる。格子定数差の大きなα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 の系において、結晶性が高いα-Ga_2O_3 薄膜が得られた理由の一つとして、domain epitaxy による格子緩和機構の存在が示唆される。

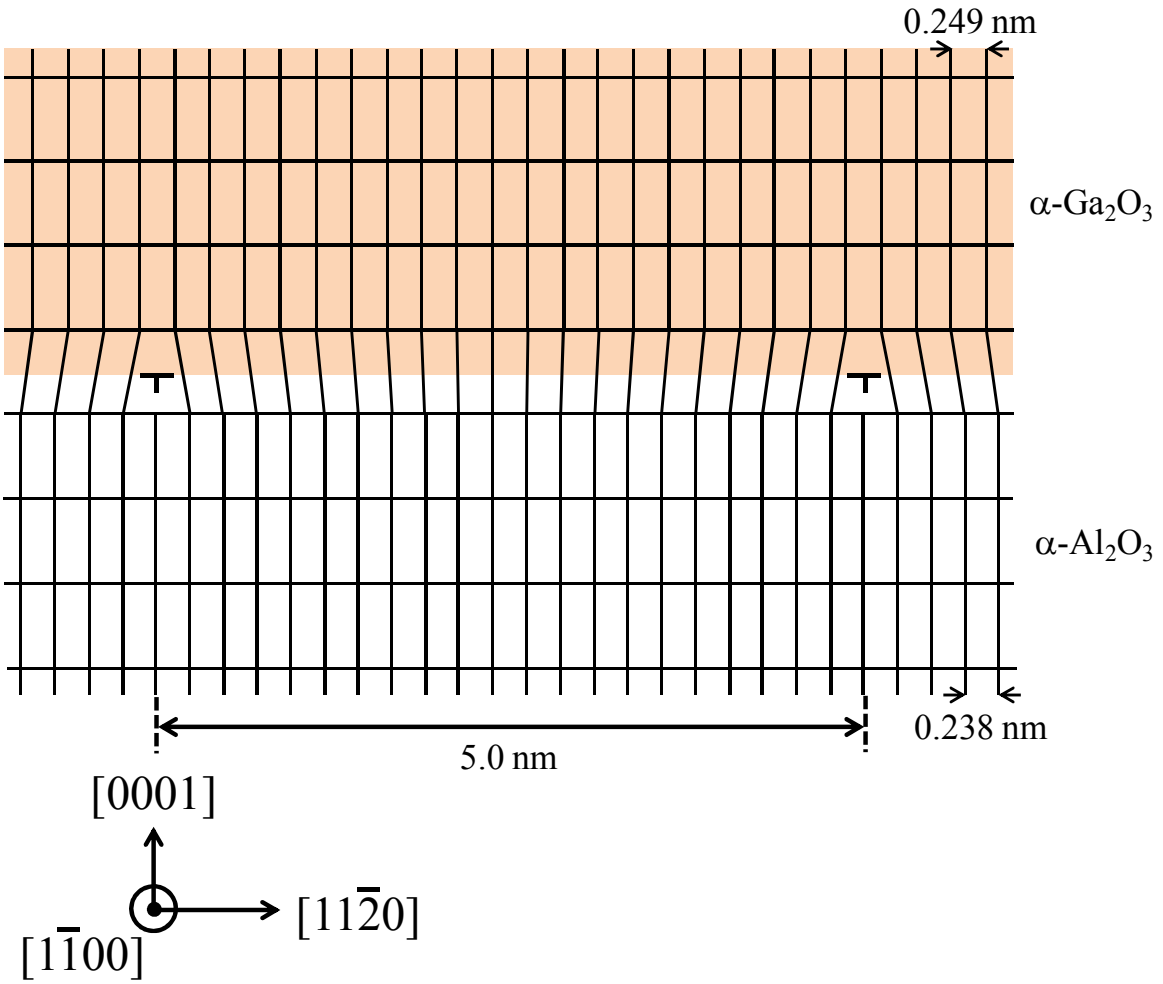


図 2.10 [11$\bar{2}$0]方向から観察したα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面における domain epitaxy による緩和機構

2.4.4　二波回折条件観察による転位強度の見積もり

2.4.3 で、α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 観察によって domain epitaxy による緩和機構が確認された。しかしながら、それは界面におけるごく微小な領域での観察結果であり、マクロな領域においてα-Ga_2O_3 薄膜内にどのような転位種が存在し、その転位密度をおおよそ見積もる事で、薄膜結晶全体で、どのように格子定数差に起因する刃状転位またはミスフィット転位が存在するのか評価を行った。

試料番号 261 のサンプルを用い、2 波回折条件にて[10$\bar{1}$0]及び[$\bar{2}$110]方向からα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 観察を行った。2 波回折とは、試料に電子線を照射した際に、試料の結晶格子内で回折を起こさずにそのまま透過した透過波と、結晶格子内のある特定の格子面からのブラッグ反射波から得られた回折波の 2 つの波だけが得られるように試料を回転させて測定する手法である(図 2.11)[21]。この手法を用いる事で、晶帯軸からの透過波と、その垂直方向のいずれかの方位(g ベクトル)において試料をチルトさせ、回折条件を満たした回折波との 2 波で構成される観察像が得られ、回折波が得られた方位の転位のみを強調して観察する事が可能である。例えば刃状転位は転位線の向きζとバーガース・ベクトル b が直交し、らせん転位は平行となる。晶帯軸に対してそれぞれ直交する向きに回折を起こさせることで、ζに対してどちらの方向で転位線が強調されるか調べる事が可能となり、強調される方向によって刃状転位または、らせん転位が支配的か特定する事が可能となる。

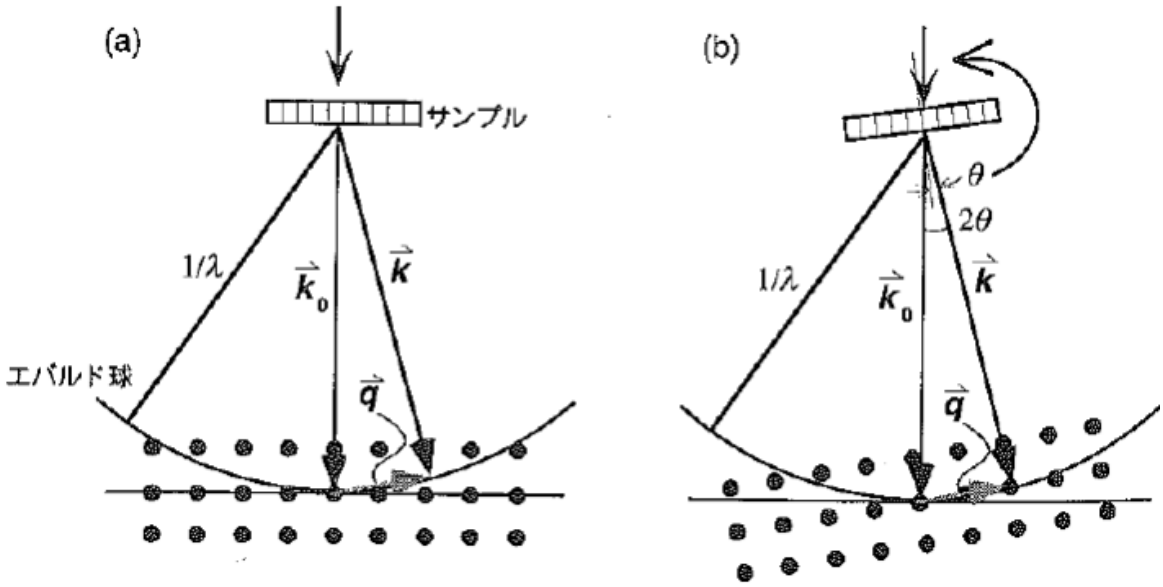


図 2.11 サンプルと電子線、逆格子の関係 (a)晶帯軸入射の場合(b)試料をチルトさせて、回折条件を満たした場合 [21]

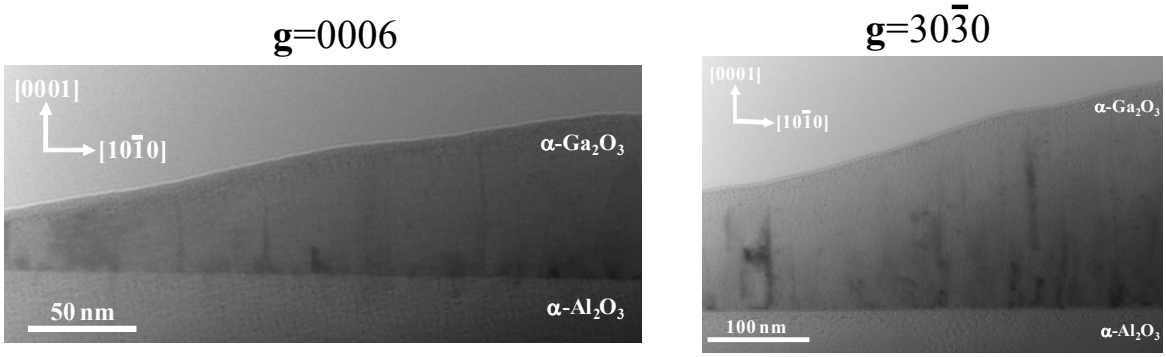


図 2.12　2 波条件にて[11$\bar{2}$0]方向から観察した場合のα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 観察像
それぞれの g ベクトルは 11$\bar{2}$0 と直交方向である 0006、30$\bar{3}$0 とした

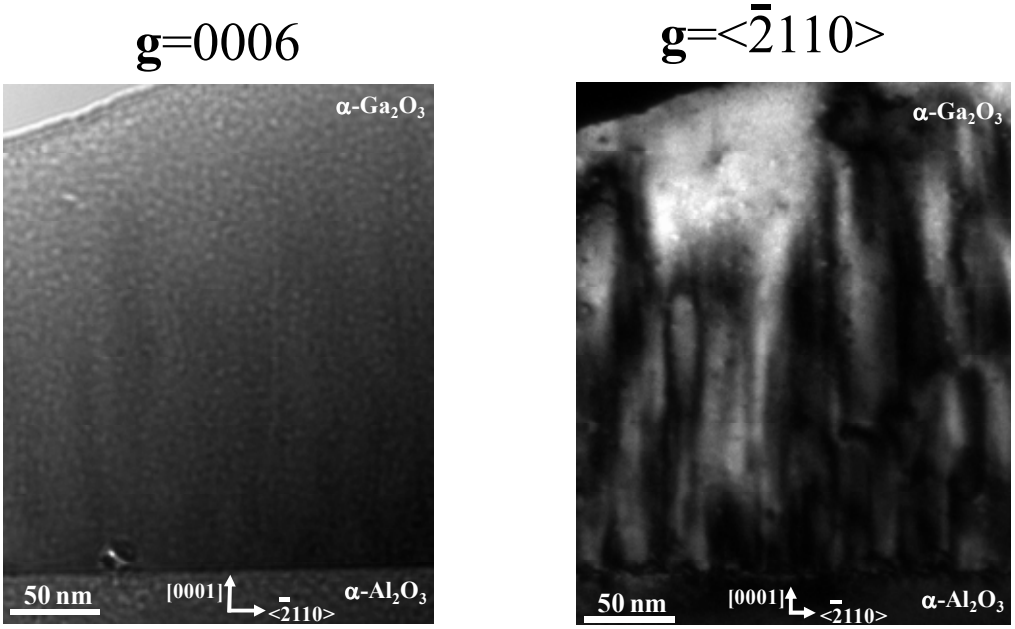


図 2.13　2 波条件にて[10$\bar{1}$0]方向から観察した場合のα-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 観察像
それぞれの g ベクトルは 0006、<$\bar{2}$110>とした

261 のサンプルにおいて、晶帯軸を[11$\bar{2}$0]とし、g ベクトルを直交方向である 0006 と 30$\bar{3}$0 として 2 波条件で観察した結果を図 2.12 に示す。g ベクトルを 0006、30$\bar{3}$0 とし、c 軸に平行方向の転位線の向きに対して g=0006 として平行方向に強調する事で、らせん転位を強調して撮像する事が出来る。一方で g ベクトルを 30$\bar{3}$0 にする事で転位線と直交方向である刃状転位を強調できる。図 2.12 ではどちらも顕著な転位線は確認できなかった事から、[11$\bar{2}$0]方向からの観察面、つまりα-Ga_2O_3 結晶薄膜の(11$\bar{2}$0)面内にはらせん転位、刃状転位、そしてそれらの混合転位密度は観察限界以下である $10^7 cm^{-2}$ 以下であった。

一方で、(11$\bar{2}$0)と直交する面である(10$\bar{1}$0)面内の転位密度及び転位種の特定を行うために、同様

の測定を[10$\bar{1}$0]方向から観察した。図 2.13 にその観察像を示す。[10$\bar{1}$0]の直交方向として 0006、そして<$\bar{2}$110>を g ベクトルとした。<$\bar{2}$110>と表記したのは、晶帯軸を[11$\bar{2}$0]として観察を行った後に、試料を±30°までしかチルト出来ないため、得られた<$\bar{2}$110>スポットの方位の特定が出来なかったためである。図 2.11 から、g= 0006 の像は晶帯軸を[11$\bar{2}$0]とした像と同様に顕著な転位線は確認されず、作製したα-Ga_2O_3 結晶薄膜内のらせん転位密度は観察限界以下である $10^7 cm^{-2}$ 以下であった。

この結果は、ミスト CVD 法で作製したα-Ga_2O_3 薄膜の c 面のロッキングカーブの半値幅が 60 arcsec 前後であり、極めて c 軸配向性が高い薄膜であるという結果と合致している。ロッキングカーブ測定は図 2.14[22)]のように基板面外方向の薄膜及び結晶の面方位の揺らぎをピークの半値幅で評価する手法であり c 面サファイア基板上に c 軸配向して成長しているα-Ga_2O_3 薄膜は、c 面の面方位の揺らぎ具合を測定している事になる。つまり、その揺らぎ具合が小さいという事は、c 軸方向の転位線と平行であるらせん転位密度が小さい事を表しており、TEM 観察結果とロッキングカーブ測定結果から、α-Ga_2O_3 薄膜の c 軸配向性の高さが示された。しかしながら、これはあくまで c 面のみであり、結晶全体の結晶性は議論する必要がある。

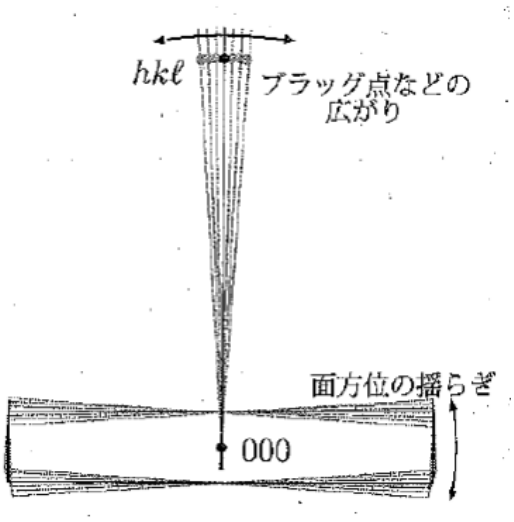


図 2.14　ロッキングカーブ測定における面方位の揺らぎと、結晶からの回折によるブラッグ点の広がり [22)]

一方、g= <$\bar{2}$110>の場合は、薄膜面内の歪み場に由来する白と黒のコントラスト、及びいくつかの転位線が確認された。これらは転位線の方向とバーガース・ベクトルの向きが直交する方向である刃状転位の転位線である。らせん転位密度が 10^7cm^{-2} 以下であったが、刃状転位密度を Ham 法[23]によって算出したところ、7×10^{10}cm^{-2} であり、らせん転位密度の 1000 倍以上の値であった。つまり、作製したα-Ga_2O_3 薄膜においては薄膜結晶内において刃状転位が支配的に入っており、格子定数差を緩和するために余剰面(extra-half plane)が含まれている事が示唆される。図 2.12、2.13 の観察結果から、<$\bar{2}$110>方向に垂直な面である(11$\bar{2}$0)面が主な余剰面の 1 つであり、これはα-Ga_2O_3 において図 2.15 の点線部分に当たる。α-Ga_2O_3 の結晶構造では(11$\bar{2}$0)面だけが Ga 金属で構成される面である。また、Shannon のイオン半径値を用いると Ga^{3+} のイオン半径値は 0.062 nm であり、O^{2-} のイオン半径値である 0.140 nm の半分以下の値である[24]。この事から、最も体積が小さい(11$\bar{2}$0)面が余剰面となる事は理にかなっており、刃状転位の発生はα-Ga_2O_3 の基板との格子定数差が生み出したものである事が分かった。

しかしながら、本章の冒頭で示した 2 つ目の疑問である、「何故準安定相であるα-Ga_2O_3 結晶が大気圧下で得られたのか」という疑問に対しては、ここまでの結果はそれに答える事が出来ない。しかしながら、α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面において domain epitaxy 成長をしていた事と、刃状転位が支配的に混入していた事から、サファイア基板上のα-Ga_2O_3 結晶の成長モードは Volmer-Weber 型の結晶成長モードである可能性が高い。つまり格子定数差が大きい事から薄膜成長初期から三次元的な島が形成されて成長していく。現に第 4 章で示される 44%の Fe が混入したα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 結晶において顕著に表れており、[11$\bar{2}$0]方向から断面 TEM 観察を行うと図 2.16 のような柱状の構造物になっている事が確認される。

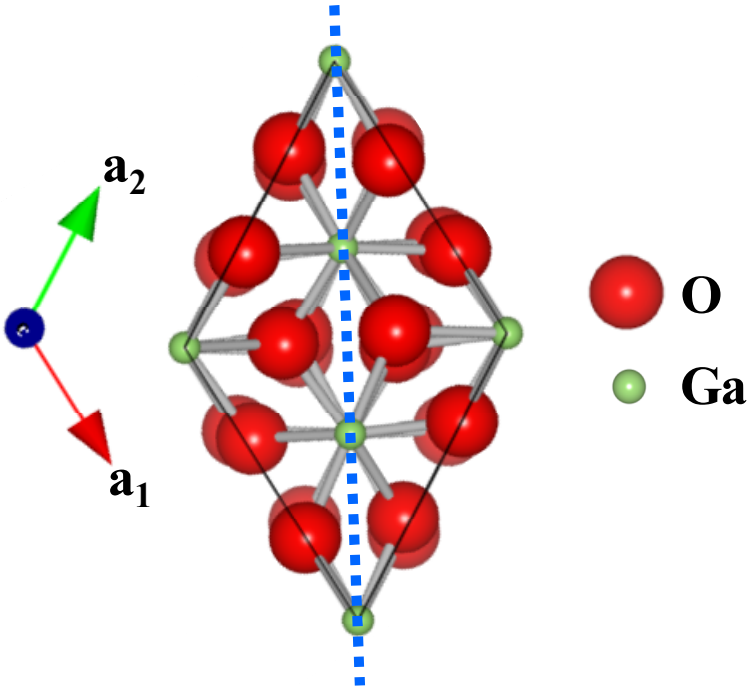


図 2.15　c 軸方向から見たα-Ga_2O_3 結晶の模式図。青色の点線は(11$\bar{2}$0)面を表す

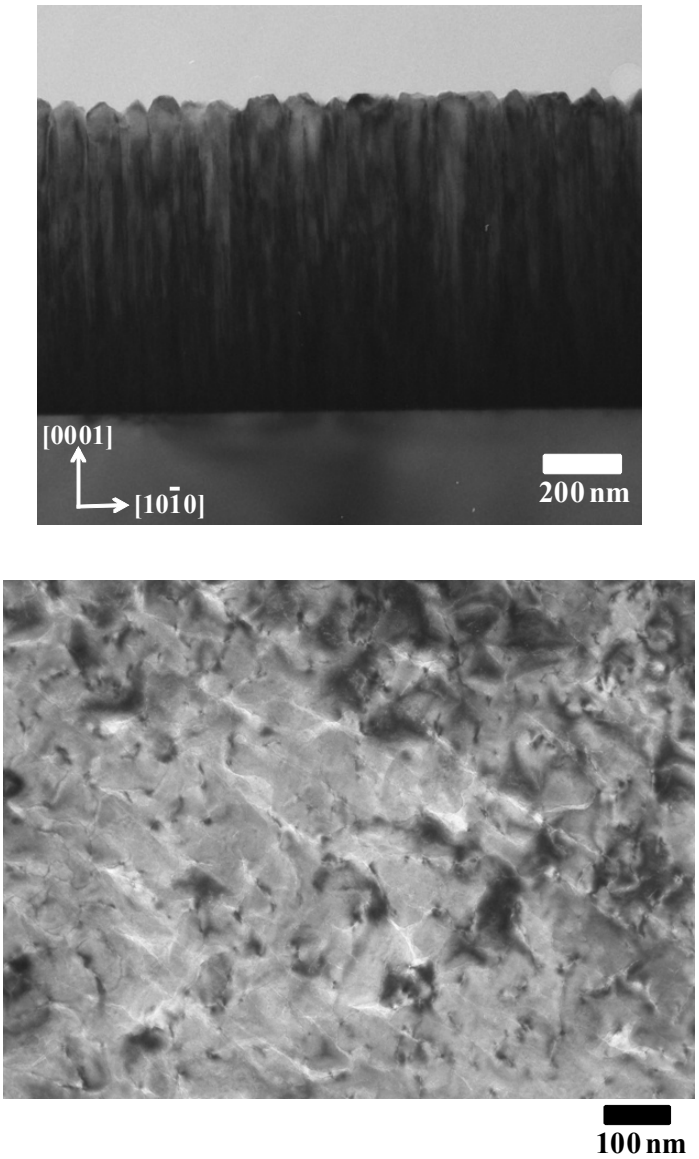


図 2.16　[11$\bar{2}$0] 方向から見たα-$(Ga,Fe)_2O_3$/α-Al_2O_3 界面の断面 TEM 像（上段)と c 軸方向から観察した平面 TEM 像(下段)

島状成長が支配的である事と、大気圧下で 500 ℃ という比較的低い温度で結晶成長している事から、薄膜結晶成長時に結晶が得ているエネルギーは MBE 法やスパッタ法等の非平衡状態での薄膜成長法に比べて小さいものと推測される。前駆体に用いている Ga アセチルアセトナートの熱分解エネルギーが 260 ℃ であり、α-Ga_2O_3 薄膜は 430 ℃ 以上で c 軸方向に結晶成長する事から、基板に飛来した前駆体が基板面内でマイグレーションする事は殆どなく、結晶成長時は下時基板から受ける拘束エネルギーが他の成長方法に比較して強くはたらいていると予想される。

2.5　YSZ 基板上への Ga_2O_3 薄膜の成長

2.5.1　YSZ 基板上 Ga_2O_3 薄膜の結晶構造

前節において、ミスト CVD 法は他の非平衡系結晶成長法と比較して薄膜が下地基板から受ける拘束エネルギーの割合が成長時に必要なエネルギーに比べて大きくなる事を示唆した。この事が、準安定相であるα-Ga_2O_3 結晶が大気圧下でかつ低温で得られたのは同じコランダム構造結晶であるサファイア基板からの強い拘束力に由来すると説明できる。しかしながら、下地基板をサファイア以外の結晶基板に変更した際の Ga_2O_3 薄膜の結晶構造について実際に製膜を行い、調べる必要がある。つまり Ga_2O_3 薄膜成長時の基板結晶構造依存性を確かめるために、α相以外の結晶相としてβ相を選択し、β-Ga_2O_3 薄膜の成長を行うためにイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)基板上において製膜を行った。ミスト CVD 法以外の結晶成長方法では、図 2.18 のようにβ-Ga_2O_3($\bar{2}01$)とサファイア(0001)面で O 原子の配置が似ているため、c 面サファイアを使用しているが、ミスト CVD 法ではα-Ga_2O_3 薄膜が成長してしまうため、c 面サファイア基板に次いで報告例が多い YSZ 基板の(100)面と(111)面を用いた。YSZ 基板は立方晶系蛍石構造をとり、それぞれの面方位における酸素原子の配置は図 2.17 のようになり、YSZ(111)面はβ-Ga_2O_3($\bar{2}01$)面と良く似た酸素原子配置をとる。

YSZ 基板を用いた際の成長条件を表 2.2 に記す。基本的にはα-Ga_2O_3 薄膜を作製する場合と変わらないが、G10～G15 までは、α-Ga_2O_3 成長時よりも成長速度が小さくなったため、流量値を大きくした。

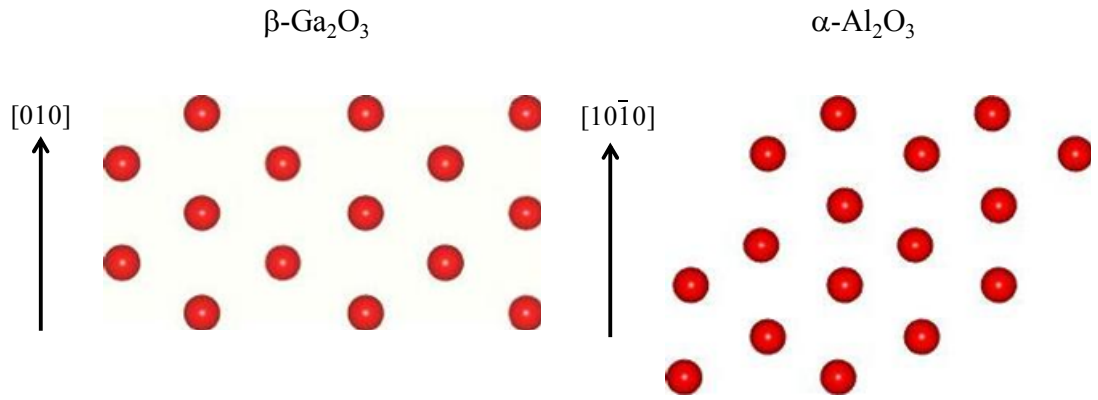


図 2.17　[$\bar{2}01$]方向から見たβ-Ga_2O_3 結晶と c 軸方向から見たサファイアの単一格子内の酸素原子の並び方

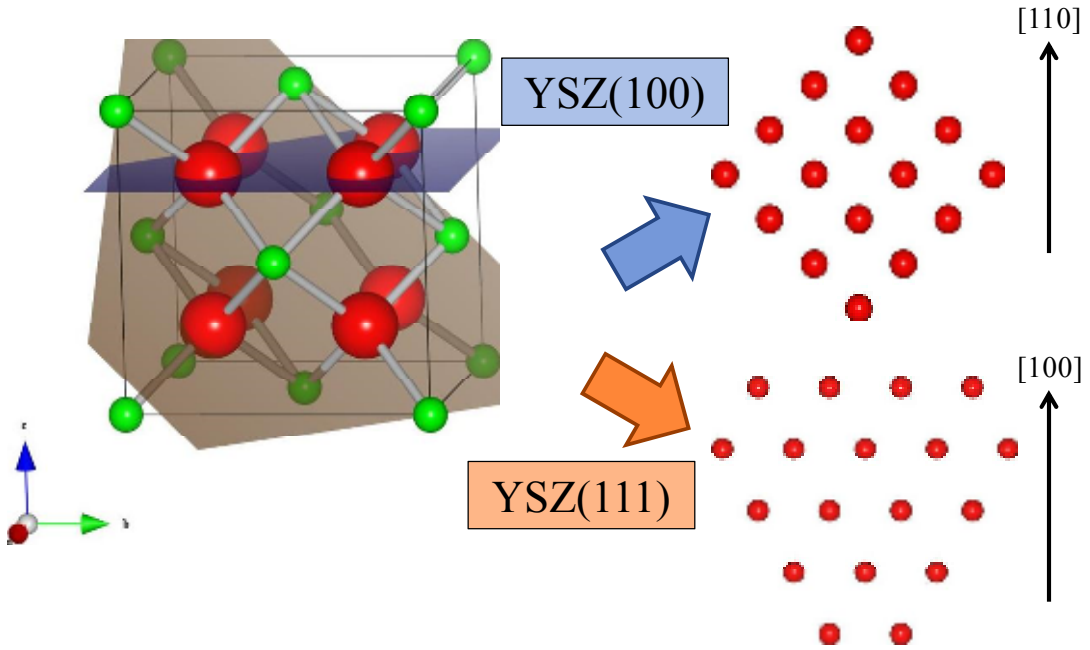


図 2.18　YSZ 結晶単一格子内の(100)、(111)面における酸素原子の並び方

Sample No.	Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
G10	Gallium Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3Ga]$	Ultra Pure Water + HCl 1.0%	YSZ(100)	400	50	[5.0, 0.5]
G11			YSZ(100)	500	50	[5.0, 0.5]
G12			YSZ(100)	600	50	[5.0, 0.5]
G13			YSZ(100)	700	50	[5.0, 0.5]
G14			YSZ(111)	500	50	[5.0, 0.5]
G15			YSZ(111)	600	50	[5.0, 0.5]
G34			YSZ(100)	650	60	[1.0, 1.5]

表 2.2　YSZ 基板上に製膜した Ga_2O_3 薄膜の成長条件

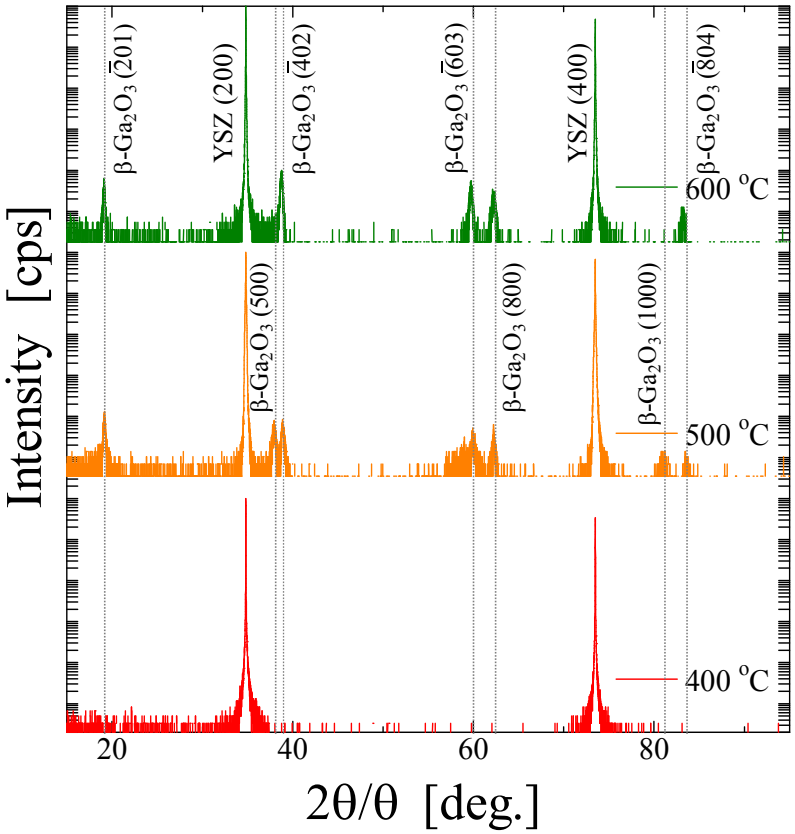


図 2.19　YSZ(100)基板上に各温度で製膜したβ-Ga_2O_3薄膜の 2θ/θ XRD プロファイル

まず、YSZ(100)面上での薄膜の X 線回折 2θ/θスキャン測定結果を図 2.19 に記す。成長温度 400 °C では、YSZ 基板以外のピークは確認されず、光学顕微鏡観察により、μm オーダーの粒が基板上に散在して、薄膜になっていなかった(図 2.20)。成長温度 500、600 °C ではβ-Ga_2O_3(2̄01)面に起因するピークに加えてβ-Ga_2O_3(100)面のピークも確認された。これは図 2.21 のようにβ-Ga_2O_3(100)の酸素原子に着目すると長方形になっており、図2.18 で示した YSZ(100)面も長方形になっている。

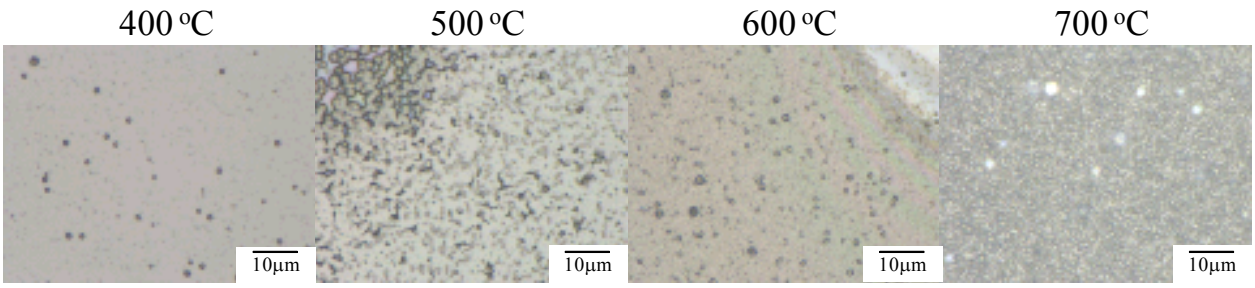


図 2.20　YSZ(100)基板上に各温度で製膜したβ-Ga_2O_3薄膜の光学顕微鏡観察

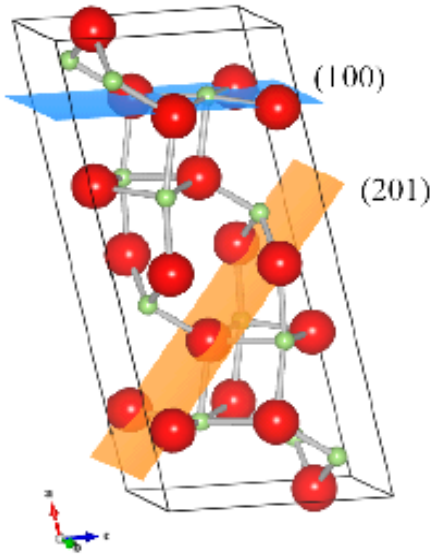


図 2.21　β-Ga_2O_3 の(100)面と($\bar{2}01$)面の模式図

よって表面形状が近い事から、β-Ga_2O_3(100)面が成長したと考えられる。しかしながら、両サンプルともに表面が白濁しており、表面に大きな粒が成長していた。そして成長温度を 700 °にすると白い粉が基板上に堆積し、ピンセットで削ったところ容易に剥離したため、CVD 反応での脱離律速段階になっており、薄膜成長していなかったと思われる。このように多結晶薄膜となった原因として、表面形状に由来するのか、もしくは成長速度が速すぎたためであるか検証するために、G34 のサンプル条件のように流量を小さくして、表面の粒成長を抑えて、断面 TEM 観察を行った。

図 2.22 は{010}面内のβ-Ga_2O_3 / YSZ 界面の断面 TEM 像である。YSZ(100)基板上に 250 nm ほどの厚さでβ-Ga_2O_3 薄膜が成長しており、ところどころに直径が 250 -600 nm ほどの大きな結晶粒が薄膜に食い込む形で存在している。この状態は図 2.23 に示す、同サンプルの表面 SEM 像の表面状態から予想される断面図と同じである。薄膜領域と結晶領域のそれぞれに電子ビームを絞って照射し、電子線回折像を観察すると図 2.24 のように薄膜領域では YSZ とβ-Ga_2O_3 の明瞭なスポットが確認され、結晶にある程度の配向性がある事が示唆される。一方で結晶粒領域では、完全にランダムな多結晶体で観察されるようなくっきりとしたでデバイ・リングは観察されず、ある程度の優先配向成長している事が分かる。しかしながら、このように粒の異常成長が含まれる薄膜よりも、薄膜領域のみで構成される結晶の成長条件を見つけ出す事が重要である。

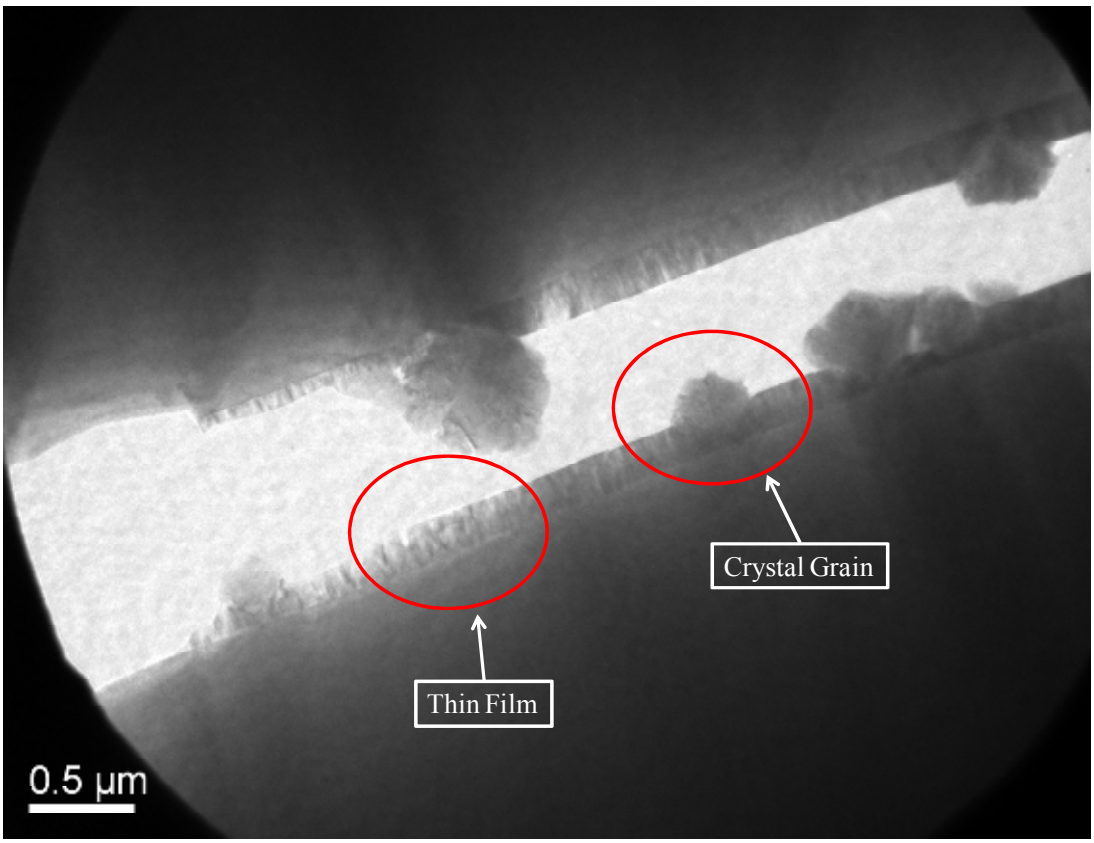


図 2.22　YSZ(100)基板上に製膜したβ-Ga_2O_3薄膜の断面 TEM 像

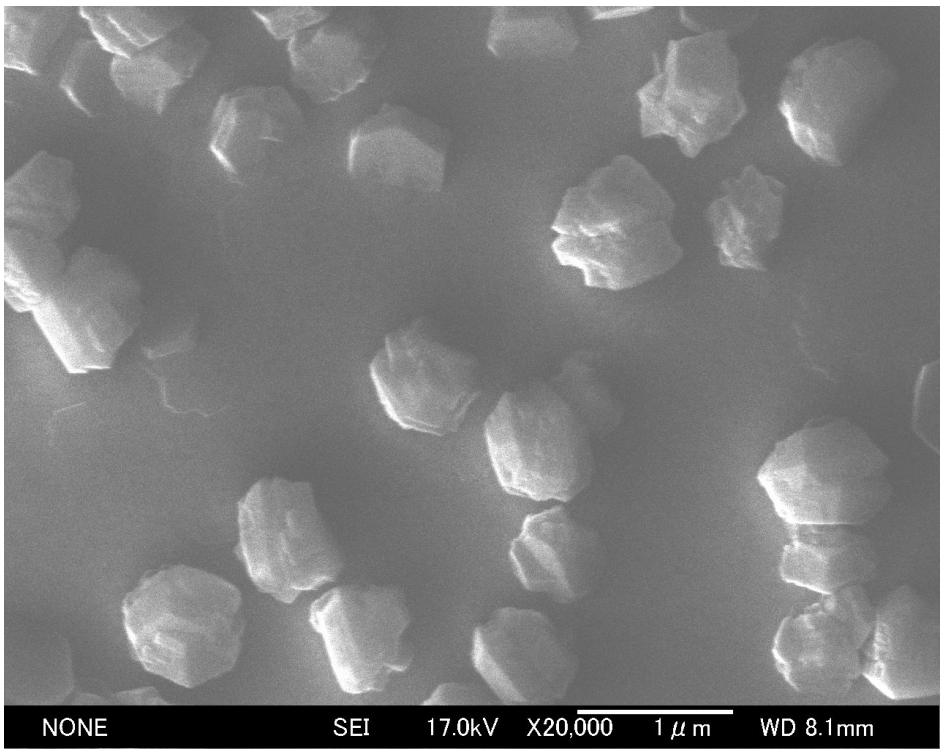


図 2.23　YSZ(100)基板上に製膜したβ-Ga_2O_3薄膜の表面 SEM 像

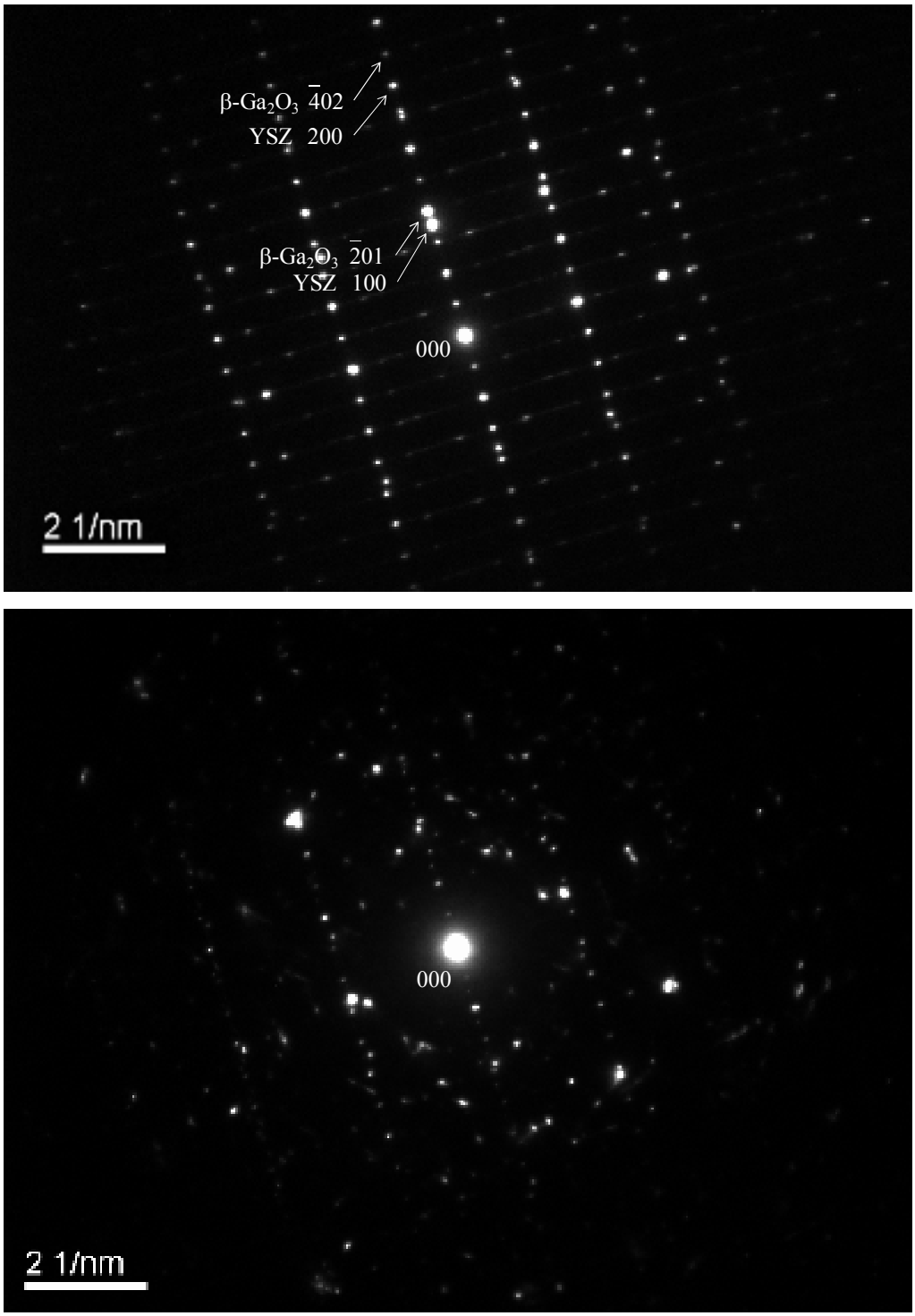


図 2.24　YSZ(100)基板上に製膜したβ-Ga_2O_3薄膜の薄膜領域(上段)と結晶粒領域(下段)の電子線回折像

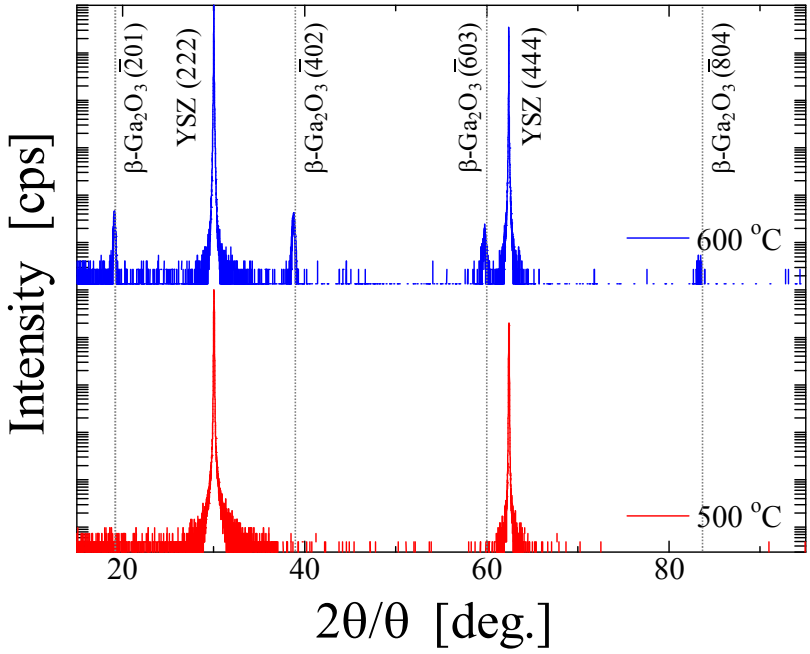


図 2.25　YSZ(111)基板上に各温度で製膜したβ-Ga_2O_3薄膜の 2θ/θ XRD プロファイル

YSZ(100)基板上では、以上のように異常粒成長を含む薄膜になってしまった。一方で YSZ(111)基板上に製膜した Ga_2O_3 薄膜の XRD 2θ/θプロファイルを図 2.25 に示す。成長温度 500 °C においては YSZ 基板以外のピークは確認されなかったが、サンプル表面に光干渉に由来する干渉縞が確認された事から、アモルファス状の薄膜が成長していると思われる。一方で、成長温度 600 °C においては YSZ{111}面とβ-Ga_2O_3{2̄01}面からの回折ピークのみが確認され、[2̄01]方向にエピタキシャル成長したβ-Ga_2O_3 薄膜が得られた。さらに光学バンドギャップ値を見積もるために透過率測定を行い、バンドギャップ値を計算すると図 2.26 のように、どちらのサンプルも Eg = 4.85 eV となり、β-Ga_2O_3 のバンドギャップ値である 4.9 eV とよく一致している。

YSZ(111)基板の場合のみにエピタキシャル成長したβ-Ga_2O_3 薄膜が得られた理由について、予想される事は、β-Ga_2O_3(2̄01)面で 3 つの酸素原子によって構成される三角形の面積が約 3.7Å^2 であり、β-Ga_2O_3(100)面において 4 つの酸素原子によって構成される長方形の面積が約 8.8 Å^2 と、それぞれの結晶面での最小の表面積を比較すると(2̄01)面の方が小さく、表面エネルギーも低い。よって、これまでの報告においてβ-Ga_2O_3(2̄01)面が成長容易面である事と合致している。ところで、YSZ(100)面と(111)面を比較すると(111)面は三角形を形成しており、β-Ga_2O_3(2̄01)面に近い形状である。よってβ-Ga_2O_3(2̄01)面の成長においては YSZ(111)面が結晶成長し易い。

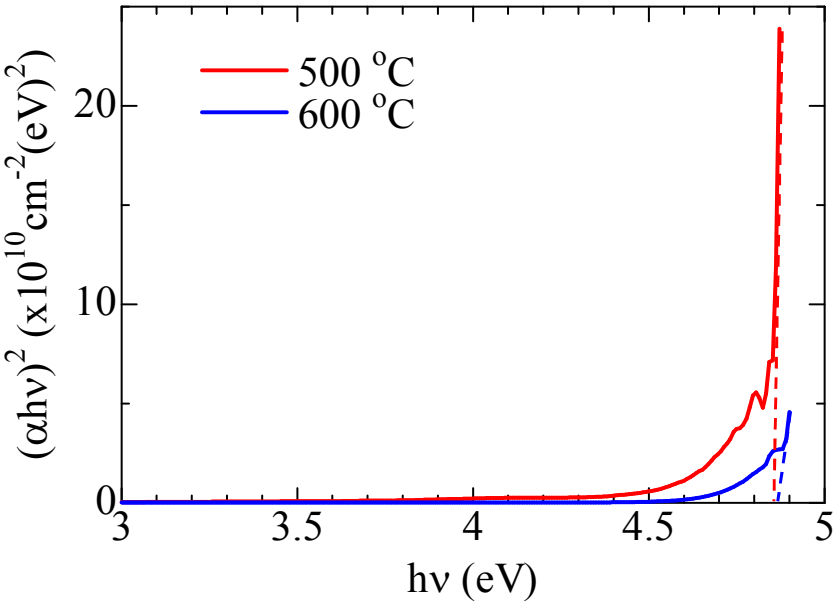


図 2.26　YSZ(111)基板上に各温度で製膜したβ-Ga_2O_3薄膜の$(\alpha h\upsilon)^2$-$h\upsilon$プロット

2.5.2　Ga_2O_3薄膜の下地基板結晶構造依存性

このように、ミスト CVD 法において成長条件を変化させる事で、β-Ga_2O_3とα-Ga_2O_3薄膜を作り分ける事が可能である。変化させるパラメータとしては、温度以外にも下地基板の種類によるものが大きい。YSZ(111)基板上で、β-Ga_2O_3の$\{\bar{2}01\}$面が配向して成長したが、同じ条件でサファイア基板上で製膜すると、僅かに$[\bar{2}01]$方向に配向したβ-Ga_2O_3を含んだα-Ga_2O_3薄膜が得られる事から明白である。つまり基板からの圧縮応力を受けた成長初期層が、基板の結晶構造に近い結晶形で成長を続けたためであり、MBE 法で成長したサファイア基板上の Ga_2O_3 の結晶形がβ相が支配的になる事と対照的である。この薄膜の結晶構造が基板形状に大きく影響を受けるのはミスト CVD 法が平衡状態から僅かにずれた状態での結晶成長法であり、結晶成長時に結晶が得るエネルギーが比較的小さいためと推定される。

2.6 まとめ

本章ではミスト CVD 法で何故 c 軸配向性が高いα-Ga_2O_3薄膜が得られ、また準安定相であるα相が支配的に成長したのかという理由について TEM による微小領域観察及び転位種と転位密度の評価、そして YSZ 基板上にGa_2O_3薄膜を成長させて、薄膜の結晶形を XRD で測定し、また断面 TEM 観察、表面観察で評価を行った。結果として以下の知見が得られた。

1. c 面サファイア基板上に作製したα-Ga_2O_3薄膜には界面近傍において、domain epitaxy 成長している事が分かり、サファイアとの大きな格子定数差を界面近傍で緩和している。また、薄膜内には刃状転位が支配的に入っており、その余剰面は Ga 金属のみで構成される$\{\bar{2}110\}$面である。一方で、面外方向の配向性に関係するらせん転位密度は観察限界以下の密度であり、らせん転位が非常に少ない事がα-Ga_2O_3薄膜の c 軸方向のロッキングカーブ測定における半値幅の小ささに反映されている。

2. YSZ(100)及び(111)を用いて、α-Ga_2O_3薄膜の結晶成長条件に近い条件で製膜したところ、YSZ(111)面上において$[\bar{2}01]$方向に配向成長したβ-Ga_2O_3薄膜が得られた。同じ条件でサファイア基板上に結晶成長させた場合は、α-Ga_2O_3薄膜が支配的に成長する事から、ミスト CVD 法での結晶成長においては、下地基板の結晶形に大きく依存する事が分かった。この結果から、準安定相であるα-Ga_2O_3薄膜が 500 ℃という低温で、かつ常圧で得られた理由として、下地基板からの拘束力が、他の結晶成長方法よりも投入されるエネルギーが小さく、かつ非平衡状態からのずれが小さい事から、相対的に大きくはたらいたためと推察される。

参考文献

[1] D. Shinohara and S. Fujita: Jpn. J. Appi. Phys. **47** (2008) 7311
[2] M. Marezio and J. P. Remeika: J. Chem. Phys. **46** (1967) 1862
[3] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo and S. Iwai: Acta Cryst. B**36** (1980) 228
[4] L. M. Foster and H. C. Stumpf: J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 1590
[5] J. P. Remeika and M. Marezio: Appl. Phys. Lett. **8** (1966) 87
[6] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn: J. Am. Chem. Soc. **74** (1952) 719
[7] 長倉 三郎, 井口 洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤 文隆, 久保 亮五 編集 「岩波 理化学辞典 第 5 版」(岩波書店 2006)
[8] V. M. Goldschmidt, T. Barth, and G. Lunde: Skrifter Notske Videnskaps-Akad., Oslo, I. Mat. Naturv. Klasse **7** (1925) 24.
[9] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 4166
[10] H. H. Tippins: Phys. Rev. **140** (1965) A316
[11] T. Kawaharamura, G. T. Dang, M. Furuta: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 040207
[12] K. Akaiwa and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 070203
[13] C.-C. Chen and C.-C. Chen: J. Mater. Res. **19** (2004) 1105
[14] M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka: Appl. Surf. Sci. **175** (2001) 721
[15] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 031912
[16] T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 7217
[17] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita:Appl. Phys. Express **1** (2008) 011202
[18] K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 092106.
[19] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 013504
[20] J. Narayan, B. C. Larson: J. Appl. Phys. **93** (2003) 278
[21] 今野 豊彦 「物質からの回折と結像 (初版) 」(共立出版 2003)
[22] (社)応用物理学会 結晶工学分科会 編集 「結晶工学スクールテキスト(第 9 版) 結晶工学の基礎」(応用物理学会 (2008))
[23] R. K. Ham: Philos. Mag. **6** (1961) 1183.
[24] R. D. Shannon: Acta Cryst. A**32** (1976) 751

第 3 章

(α-Al_2O_3)-(α-Ga_2O_3)-(α-In_2O_3)混晶系の作製と結晶構造

3.1　はじめに

前章で述べたように、c 面サファイア基板上に作製したα-Ga_2O_3薄膜は下地基板であるサファイアからの圧縮応力による面内方向の拘束力によりコランダム構造を保ったまま成長している事を示した。一方で、α-Ga_2O_3はワイドバンドギャップ半導体であり、混晶作製によるバンドギャップ変調を行う事でトランジスタのチャネル層や積層構造に用いる事が可能となり電子、光学デバイス応用が可能になる。本章では、α-Ga_2O_3を中心とするコランダム構造酸化物による混晶薄膜作製とその結晶構造、光学特性評価によりバンドギャップエンジニアリングの可能性について述べる。

3.2　c 面サファイア基板上へのα-$(Al,Ga)_2O_3$混晶薄膜の成長

3.2.1 α-Al_2O_3薄膜作製の条件

α-Ga_2O_3のバンドギャップエンジニアリングを行うためには、同じ結晶型をもち、格子定数差が小さく、かつバンドギャップ値が大きく異なる酸化物結晶との混晶化が望ましい。格子定数差が大きく結晶型が異なる化合物同士を混晶化させると、全く異なる結晶型が形成され、また分離相が発生する可能性が高い。よって、α-Ga_2O_3と同じ結晶型をもち、かつバンドギャップ値が 3.7 eV、8.75 eV (第 1 章 表 1.1 より)をもつα-In_2O_3とα-Al_2O_3をゲスト材料としてα-Ga_2O_3のバンドギャップ変調を試みた。

まず、α-Al_2O_3をミスト CVD 法で作製する必要があるが、サファイア(α-Al_2O_3)基板上に作製するので、ホモエピタキシャル成長薄膜の評価となり、XRD 等での結晶性等の構造評価は出来ない。さらに、成長温度が 530 °C 以上でβ-Ga_2O_3相が析出するため、それ以上の温度でα-Al_2O_3薄膜が作製出来てもα-$(Al,Ga)_2O_3$単相を作製する事は困難である。そこで、α-Ga_2O_3との混晶薄膜を 530 °C 以下の成長温度で作製して構造評価を行った。

3.2.2 α-$(Al,Ga)_2O_3$薄膜の作製と構造

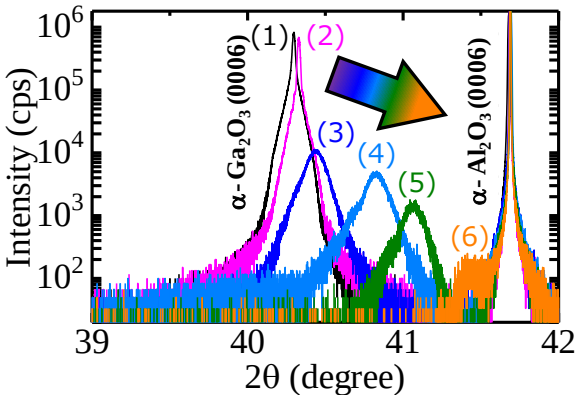
本章で作製したα-$(Al,Ga)_2O_3$薄膜の作製条件を表 3.1 に示す。前駆体溶液は Aldrich 製純度 99.99%のガリウムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3Ga$]粉体と同様に Aldrich 製アルミニウムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3Al$]粉体をモル比が表中の比になるように秤量し、超純水溶液を加えてから、体積比 1.0%の塩酸原液を加え、超音波洗浄機にて 90 分間撹拌した。その溶液を用いて管状炉型ミスト CVD 装置にてガス種として窒素を、ガス流量が供給ガス 2.0L/分、希釈ガス 2.0L/分に固定し製膜を行った。前実験として、Al のモル比率が 84.2%以上のサンプルもいくつか作製したが、これ以上のモル比率になると XRD 2θ/θ測定でのピークが確認されず、アモルファス、もしくは薄膜自体の生成が確認されなかったので、Al のモル比率の上限は 84.2%とした。

Sample No.	Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
(1)AG7(Al 0%) (2)AG8 (Al 47.1%) (3)AG19(Al 70.3%) (4)AG20(Al 74.8%) (5)AG21(Al 77.4%) (6)AG11(Al 84.2%)	Aluminum Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3Al]$ + Gallium Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3Ga]$ Total: 0.05mol/L	Ultra Pure Water + HCl 1.0%	Sapphire (0001)	470	60	[2.0,2.0]

表 3.1 α-$(AlGa)_2O_3$ 薄膜の作製条件

製膜に用いた基板は c 面サファイア基板であり、ダイヤモンドカッターにより基板を切り出し、基板前処理としてアセトン溶媒中で 5 分間、さらにエタノール溶媒中で 5 分間、超純水溶媒中にて 5 分間の超音波洗浄を行った。

これらの条件により作製した薄膜の XRD 2θ/θ測定結果と、各サンプルでの溶液中の $[(C_5H_8O_2)_3Ga]$ に対する$[(C_5H_8O_2)_3Al]$のモル分率、及び Vegard 則より求めた実際の組成比、そして各 0006 ピークでのロッキングカーブの半値幅を図 3.1 に示す。470 °C でのα-Al_2O_3 薄膜の成長速度が極めて小さいためか、溶液中での Al の組成比を 47.1 %まで増やしても、薄膜中の Al の組成比は僅かに 3%である。しかしながら、溶液中での Al 組成比を 70%以上に増やすと急激に薄膜中での Al の取り込まれる量が増加し、僅かな Al 前駆体の増加で薄膜中の Al 組成比が敏感に増加している。これをグラフに表すと図 3.2 のようになり、溶液中の Al 組成が 70%を超えると、薄膜中に急激に取り込まれている様子が分かる。この理由については未だ明らかにされていないが、Al のモル比率が 84.2%以上のサンプルでは XRD 2θ/θ測定でのピークが確認されず、アモルファス、もしくは薄膜自体の生成が確認されなかった事から、470 °C ではα-Al_2O_3 薄膜が結晶成長しておらず、同じ温度で c 軸配向性が高い薄膜が作製出来るα-Ga_2O_3 薄膜よりも高い温度条件で結晶成長する。よって、結晶成長温度が大きく異なる結晶の混晶を作製した場合、その結晶構造は規則



Sample No.	Al content in precursor (%)	Al content in thin film(%)	FWHM (w-scan) (arcsec)
(1)	0	0	41.4
(2)	47.1	3	37.4
(3)	70.3	11	271.1
(4)	74.8	38	264.2
(5)	77.4	55	218.9
(6)	84.2	81	284.8

図 3.1　α-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の各 Al 組成における XRD 2θ/θプロファイルと、各サンプルの溶液中での Al 組成比率、及び薄膜中での Al 比率、そして各 0006 ピークでの半値幅

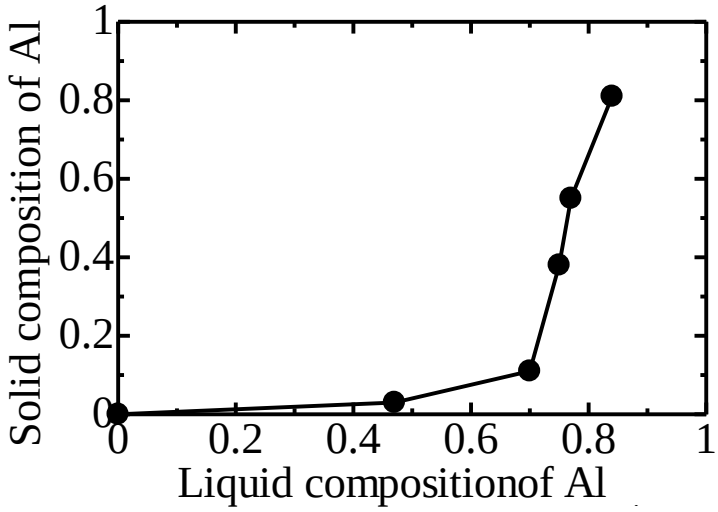


図 3.2　α-(Al,Ga)$_2$O$_3$ 薄膜の各サンプルの溶液中での Al 組成比率と薄膜中での Al 比率の相関図

性をもたず、アモルファスに近づく。しかしながら、今実験では Al 組成が高い領域では XRD 2θ/θ スキャンのピークがブロードになっているにも関わらず、それぞれのピーク位置でのωスキャンの半値幅は 300 arcsec 以下と c 軸方向での高い結晶性を示している。さらに、それぞれのピーク位置でのωスキャンのプロファイルを図 3.3 に示す。Al 組成が増えていくに従い、ピーク強度も小さくなっており、高 Al 組成サンプルでの半値幅は、結晶自体の揃い具合ではなく、2θ/θスキャンの

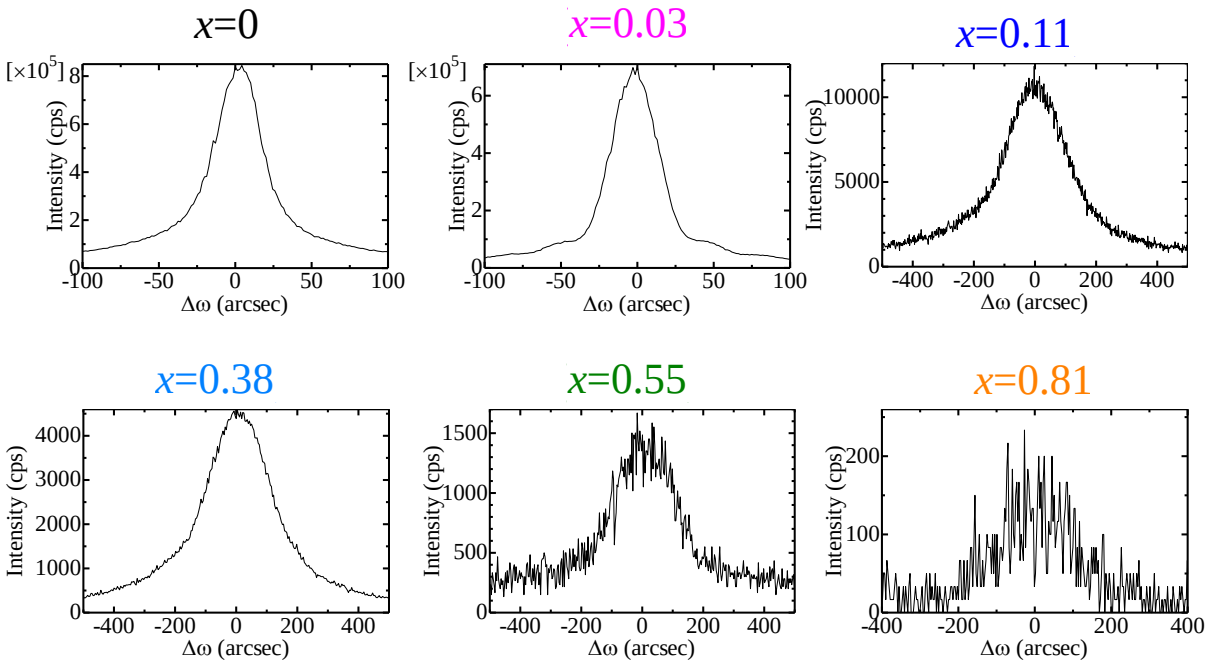


図 3.3 α-(Al$_x$Ga$_{1-x}$)$_2$O$_3$ 薄膜の各 Al 組成における 0006 ピークのωスキャンプロファイル

ピーク強度が小さい事が原因であると考えられる。これらの事から、高 Al 組成領域でも高い結晶性を保っている事が示唆される。その原因として、2.4.3 節で述べたように、ミスト CVD での薄膜作製時には、下地基板からの面内方向の拘束力が大きく影響しており、サファイア基板上に高 Al 組成のα-$(Al,Ga)_2O_3$薄膜を作製する場合は、格子定数差がほとんど存在せず、受ける圧縮応力は小さくなるが、同じ結晶構造の結晶が優先的に成長したためと考えられる。

次に、作製したα-$(Al,Ga)_2O_3$薄膜がコランダム構造を保っているのか確認するために、各 Al 組成サンプルでの $30\bar{3}0$ ピーク位置におけ in-plane 方向の XRD 測定を行った。それぞれの Al 組成サンプルのϕスキャンプロファイルを図 3.4 に示す。全ての組成において、3 回対称結晶に起因する

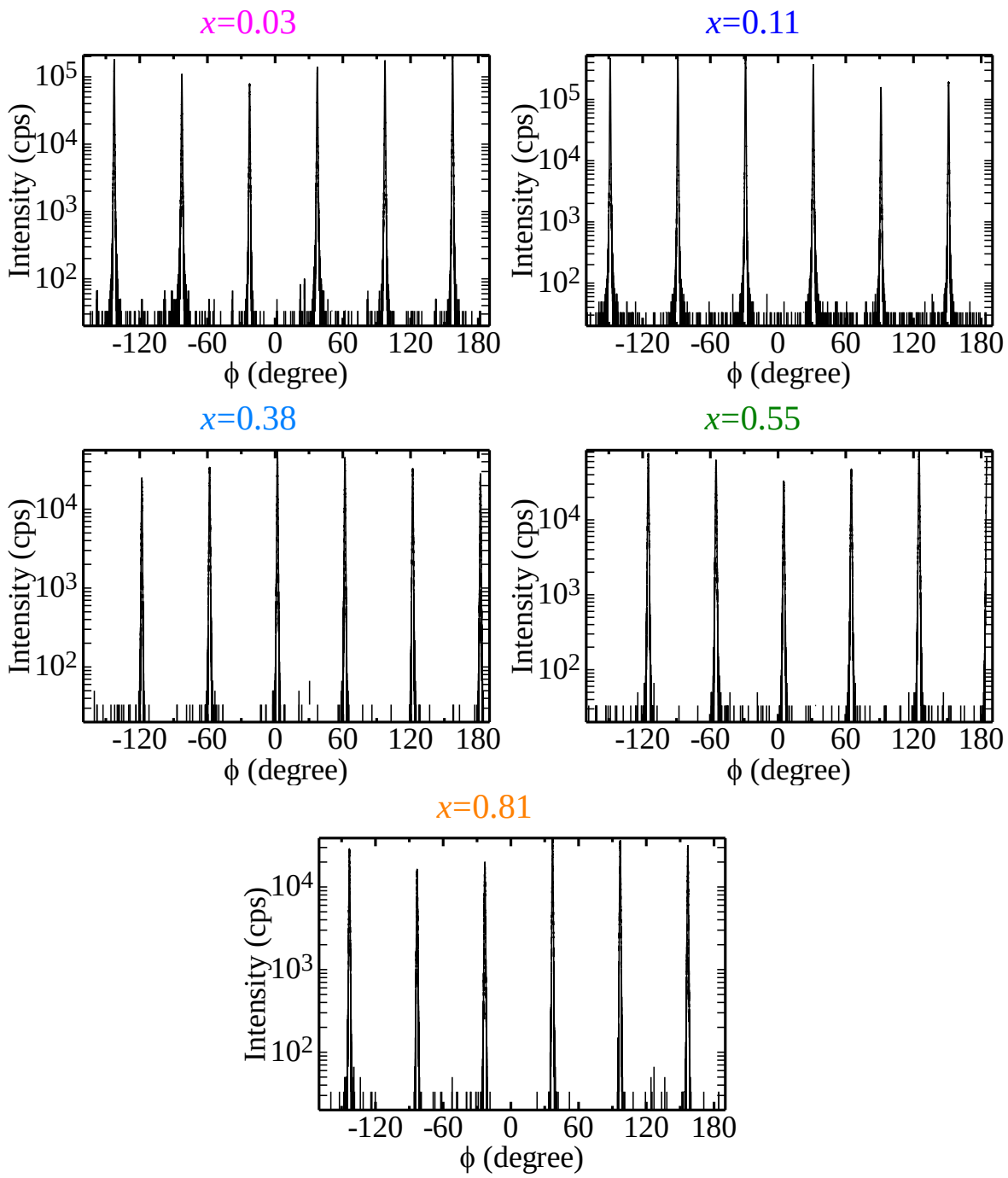


図 3.4 α-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$薄膜の各 Al 組成の $30\bar{3}0$ ピークにおけるϕスキャンプロファイル

6 つの面回折ピークが得られ(通常、c 軸を中心に 3 回対称をもつ結晶の場合は面内方向の回折ピークは、c 軸を回転させた場合 3 つのピークが出現する。しかしながらコランダム構造がもつその他の対称性[1)]により 6 つのピークが出現する。5.2.2 節にて後述する)、作製したサンプルは全てコランダム構造である可能性が高い。さらに、Al 組成が%のサンプルにおいて、$1\bar{1}04$ ピークにおける非対称面の XRD 測定を行った(図 3.5)。3 回対称の回折面に起因する 3 つのピークが確認され、さらにα-Ga_2O_3薄膜で確認された結晶格子が c 軸を回転軸として 30 °回転したドメインのピークが確認されず、面内、面外の X 線回折測定結果から、完全な単結晶薄膜である事が分かった。さらに、下地基板であるサファイア(α-Al_2O_3)に対して、面内方向においても $1\bar{1}04$ 方向に成長しているため、α-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$ 薄膜はサファイア基板に対して完全なエピタキシャル成長をしている事を示している。

面外、面内方向の XRD 測定結果からは、作製したα-$(Al,Ga)_2O_3$ 薄膜の結晶格子は、各方向でサファイア基板に対して非常によく揃っている事が示された。しかしながら、α-$(Al,Ga)_2O_3$ をゲート絶縁膜とし、α-Ga_2O_3 をチャネル層とする場合や、α-$(Al,Ga)_2O_3$/α-Ga_2O_3 等の積層構造作製を視野に入れると、α-$(Al,Ga)_2O_3$ 薄膜の表面平坦性は重要である。そこで、各 Al 組成サンプル表面での AFM 像を観察した。その結果を図 3.6 に示す。Al 組成 11%までは濃度の増加とともに RMS 値が大きくなっているが、Al 組成が 38%よりも大きくなるとむしろ小さくなっている(図 3.7)。これは、Al 組成が大きくなる事でα-Ga_2O_3 の結晶成長が阻害されて表面粗さが大きくなる一方で、基板に対する格子定数差が小さくなるため、表面粗さは小さくなると考えられる。しかしながら、積層構造作製時はこの大きな表面粗さを改善する必要があり、今後検討するべき課題である。

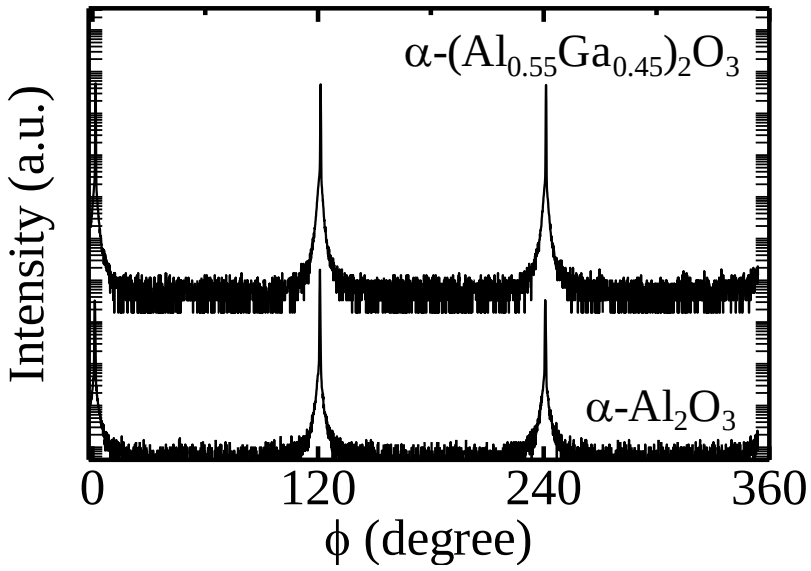


図 3.5 α-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$ 薄膜とサファイア基板の $1\bar{1}04$ ピークにおける非対称面 X 線回折測定プロファイル

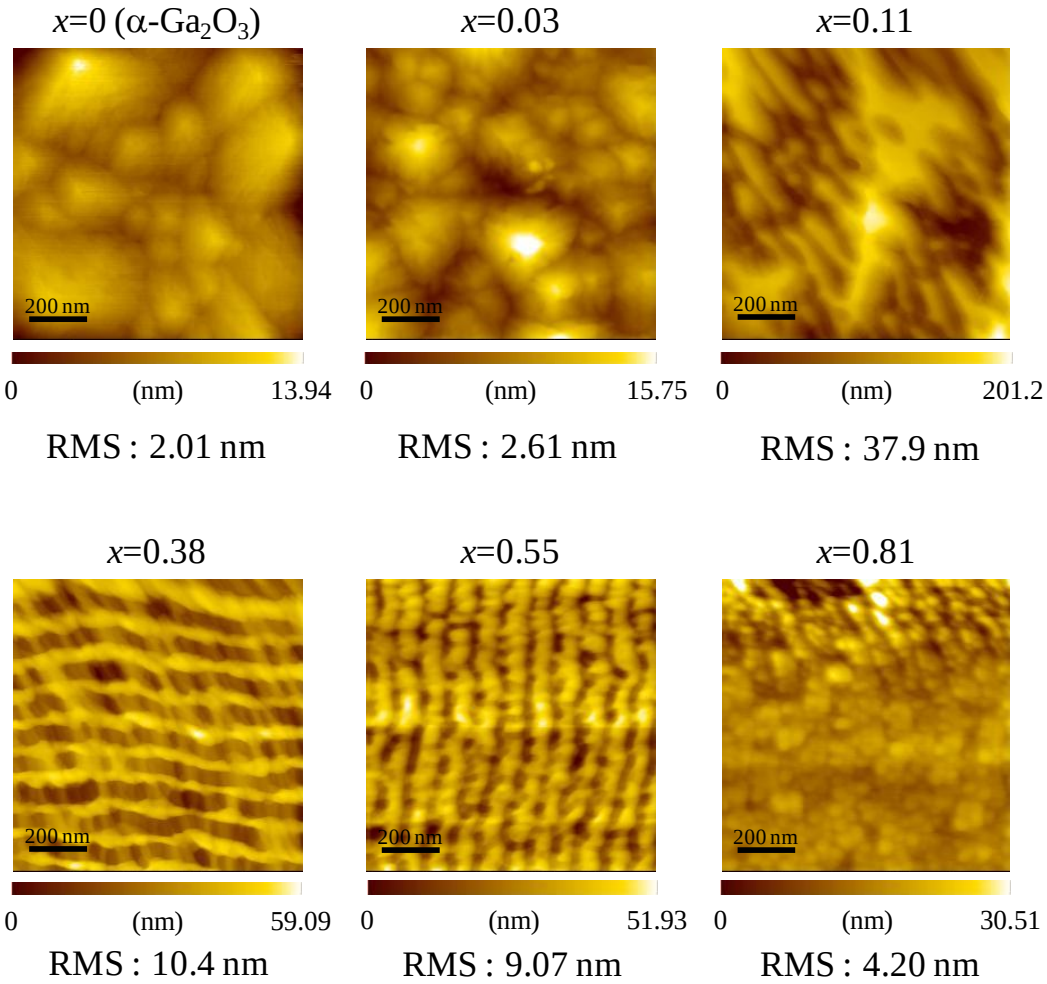


図 3.6　α-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の各 Al 組成における表面 AFM 像

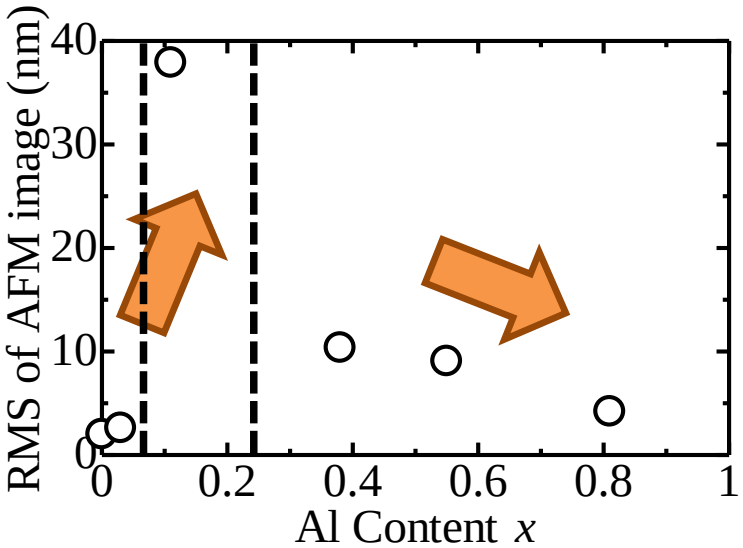


図 3.7α-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜中の Al 組成と表面 AFM 画像の RMS 値の関係

一方で、断面 TEM 観察による微細領域の結晶性評価により、サファイア基板上のα-$(Al,Ga)_2O_3$薄膜の格子緩和過程の様子や、α-$(Al,Ga)_2O_3$/α-Ga_2O_3の積層構造を作製する事で、デバイスに実装した際にどのような界面を形成するかを検証した。図 3.8 は c 面サファイア基板上に作製したα-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$薄膜の断面 TEM 画像とその界面での電子線回折像である。いくつかの転位線が確認されるが、明瞭な結晶格子が見られ、薄膜自体に顕著なアモルファス相はない。また電子線回折像から、格子定数が小さいα-Al_2O_3の回折スポットの外側にα-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$薄膜のスポットが確認され、$\alpha$-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$薄膜がコランダム構造を有している事と、多結晶に起因するデバイ・リング、または優先多結晶相に起因するランダムなスポットも確認されずに、結晶性が高い事が示された。一方で、α-Ga_2O_3薄膜を成長させた後にα-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$薄膜を作製し、その断面 TEM 像を観察した。図 3.9 にその断面 TEM 像を示す。α-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$/$\alpha$-$Ga_2O_3$界面がはっきりと区別できない程に、$\alpha$-$Ga_2O_3$膜と結晶格子が揃った状態で$\alpha$-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$薄膜が成長している。しかしながら、$\alpha$-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$薄膜にいくつかの白い斑点のようなものが確認でき、これが TEM 試料作製時のイオンミリングによるダメージなのか、もしくは薄膜自体のものなのかは分からない。

以上のようにα-$(Al,Ga)_2O_3$の結晶構造評価では、ある程度良好な結晶性をもつ混晶薄膜の作製に至った。次は、この混晶薄膜を作製した最大の理由であるバンドギャップ変調に関する評価について述べる。

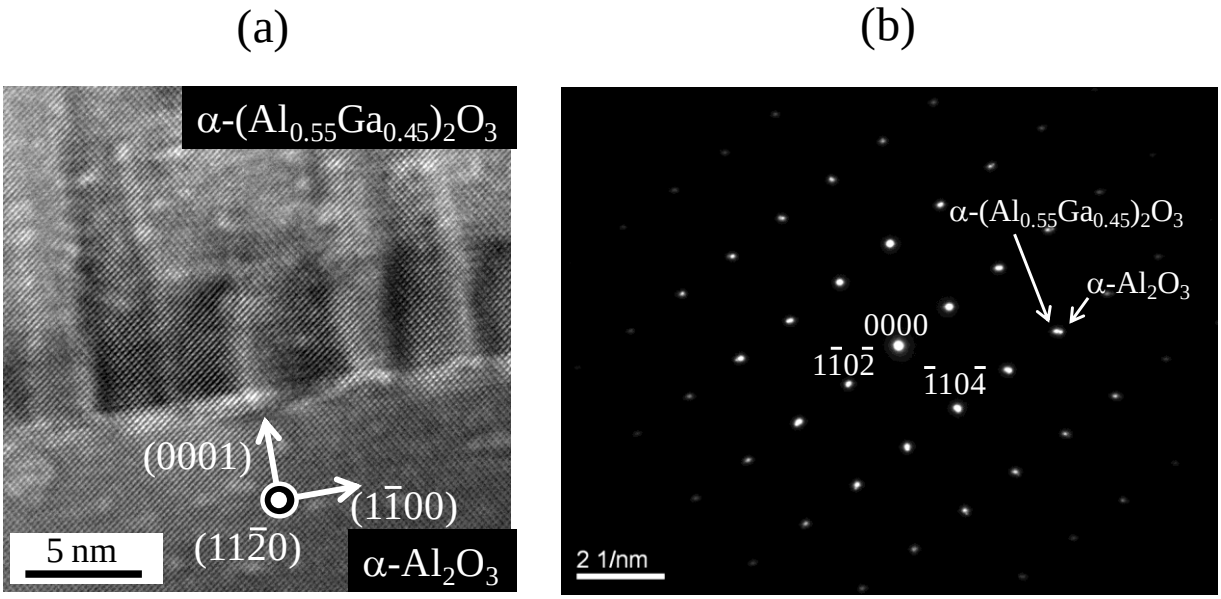


図 3.8 11$\bar{2}$0 方向から観察したα-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$/$\alpha$-$Al_2O_3$ 界面の(a)断面 TEM 像と、(b)電子線回折像

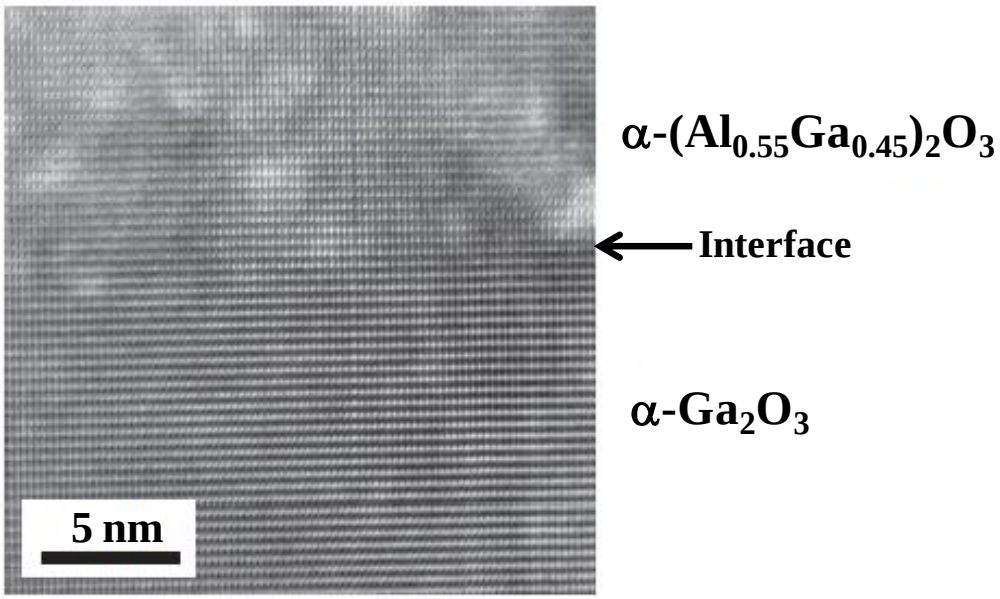
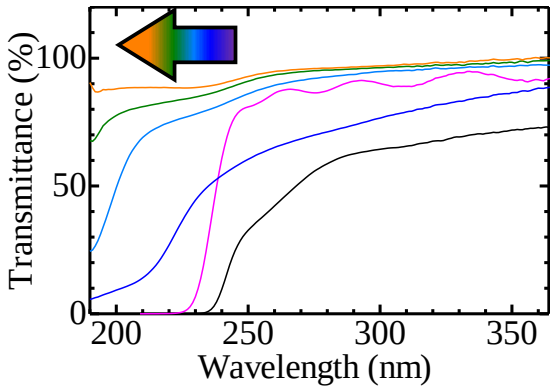


図 3.9 11$\bar{2}$0 方向から観察したα-$(Al_{0.55}Ga_{0.45})_2O_3$/$\alpha$-$Ga_2O_3$ 界面の断面 TEM 像

3.2.3 α-$(Al,Ga)_2O_3$ 薄膜の光学特性

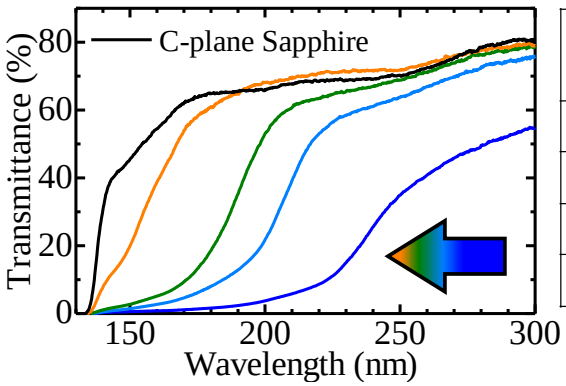
作製したα-$(Al,Ga)_2O_3$ 薄膜の最大 Al 混入量は 81%であり、通常の大気環境下で分光透過率測定を行うと図 3.10 のようになる。Al 組成 11%以上のサンプルの光学バンドギャップは計算できなかった。この大きな理由として、波長 200nm 以下の領域では酸素分子による強い吸収(172nm 付近)が起こり、正確な分光測定は出来なかった。そこで、窒素パージ環境下での分光測定を行った。その結果を図 3.11 に示す。Al 組成 11%以上の領域においても吸収端が測定でき、それぞれの Al 組成での光学バンドギャップ値を求める事が出来た。しかしながら、Al 組成が 11%を超えると、大気環境下、窒素パージ環境下のどちらで測定した場合もスペクトルがブロードになり、大気環境下で測定した Al 組成 3%のサンプルのスペクトルのように急峻に透過率が低下しなかった。この理由として、Al 組成 11%以上では X 線回折ロッキングカーブの半値幅が急激に大きくなり結晶性が損なわれている事、さらに表面 AFM 画像観察からも RMS 値が大きくなっている事から、結晶格子の乱れによって、光学バンドギャップ値近傍での急峻な透過率の減少がなくなった事が挙げられる。

また、　本研究の最大の目的であるバンドギャップ変調について調べるために、各サンプルにおいて$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$プロットを行い、結果を図 3.12 に示す。このようにα-$(Al,Ga)_2O_3$ 混晶薄膜の作製により、α-Ga_2O_3 (5.3 eV)からα-$(Al_{0.81}Ga_{0.19})_2O_3$ (7.8 eV) までの組成領域においてバンドギャップ変調に成功した。



	Al content in thin film (%)	Optical band gap (eV)
(1)	0	5.3
(2)	3	5.4
(3)	11	5.8
(4)	38	6.1?
(5)	55	6.2?
(6)	81	unable to estimate

図 3.10 大気環境下で測定した場合の各 Al 組成α-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の分光透過率スペクトル



	Al content in thin film (%)	Optical band gap (eV)
(3)	11	5.8
(4)	38	6.4
(5)	55	7.1
(6)	81	7.8

図 3.11 窒素パージ環境下で測定した場合の各 Al 組成α-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の分光透過率スペクトル

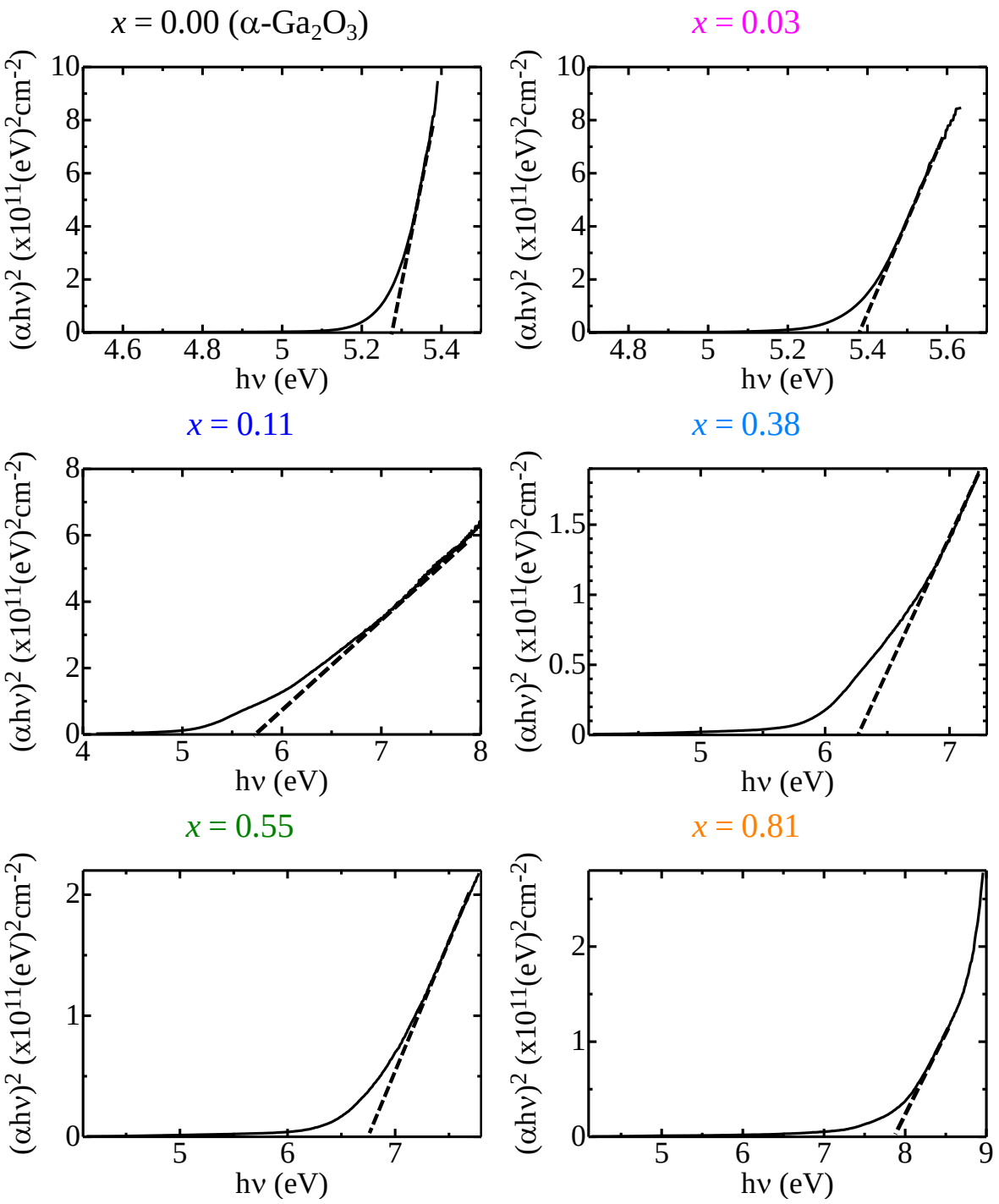


図 3.12 窒素パージ下で測定した場合の各 Al 組成α-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の分光透過率スペクトルの $(\alpha h\nu)^2$-hνプロット

3.3　c 面サファイア基板上へのα-$(In,Ga)_2O_3$ 混晶薄膜の成長

3.3.1 YSZ 基板上 In_2O_3 薄膜の結晶構造

前節において、α-Al_2O_3 との混晶化によりα-Ga_2O_3 のバンドギャップ値を 5.3 eV から 7.8 eV まで大きくする事が出来た。一方で、半導体混晶作製においてバンドギャップ値を小さくする事も重要であり、光学、電子デバイスの積層構造作製には、ホスト材料のバンドギャップ値を小さくする事で移動度を向上させる等の重要な意味がある。今節では、α-Ga_2O_3 にバンドギャップ値が小さいα-In_2O_3 を混晶化させる事で、バンドギャップ値を小さくする事を目指した。

最初に、ミスト CVD 法によって酸化インジウム薄膜が作製出来るかという検討を行った。In_2O_3 薄膜の作製条件を表 3.2 に示す。前駆体溶液は Aldrich 製インジウムアセチルアセトナート $[(C_5H_8O_2)_3In]$粉体を 0.05mol/L の濃度になるように秤量し、超純水溶液を加えてから、体積比 1.0%の塩酸原液を加え、超音波洗浄機にて 90 分間撹拌した。その溶液を用いて管状炉型ミスト CVD 装置にてガス種として窒素を、ガス流量が供給ガス 5.0L/分、希釈ガス 0.5L/分に固定し製膜を行った。基板は、YSZ(111)を用いた。基板前処理としてアセトン溶媒中で 5 分間、さらにエタノール溶媒中で 5 分間、超純水溶媒中にて 5 分間の超音波洗浄を行った。これまでの研究で、In_2O_3 薄膜の作製に YSZ 基板を用いたものが多く報告されており[2),3),4)]、Sn をドープした In_2O_3(ITO)と YSZ のヘテロエピタキシャル関係として(001)及び(111)面で、ITO/YSZ = (001)/(001)、(111)/(111)となり[5)]、YSZ(001)及び(111)基板は高品質な In_2O_3 薄膜の作製に最適である。

薄膜の XRD 2θ/θスキャンプロファイルを図 3.13 に示す。YSZ(111)基板に対してビックスバイト構造 In_2O_3 薄膜が[111]方向に配向成長している事が示され、他の面方位のピークは確認されなかった。さらに、In_2O_3 222 ピークにおけるロッキングカーブ測定を行うと、半値幅が 109.08 arcsec という極めて配向性が高い薄膜であった(図 3.14)。

これらの結果から、ミスト CVD 法を用いる事で、[111]配向性が高い In_2O_3 薄膜を作製出来る事が示された。

Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
Indium Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3In]$	Ultra Pure Water + HCl 1.0%	YSZ (111)	450	50	[5.0,0.5]

表 3.2　YSZ(111)基板上に作製した In_2O_3 薄膜の作製条件

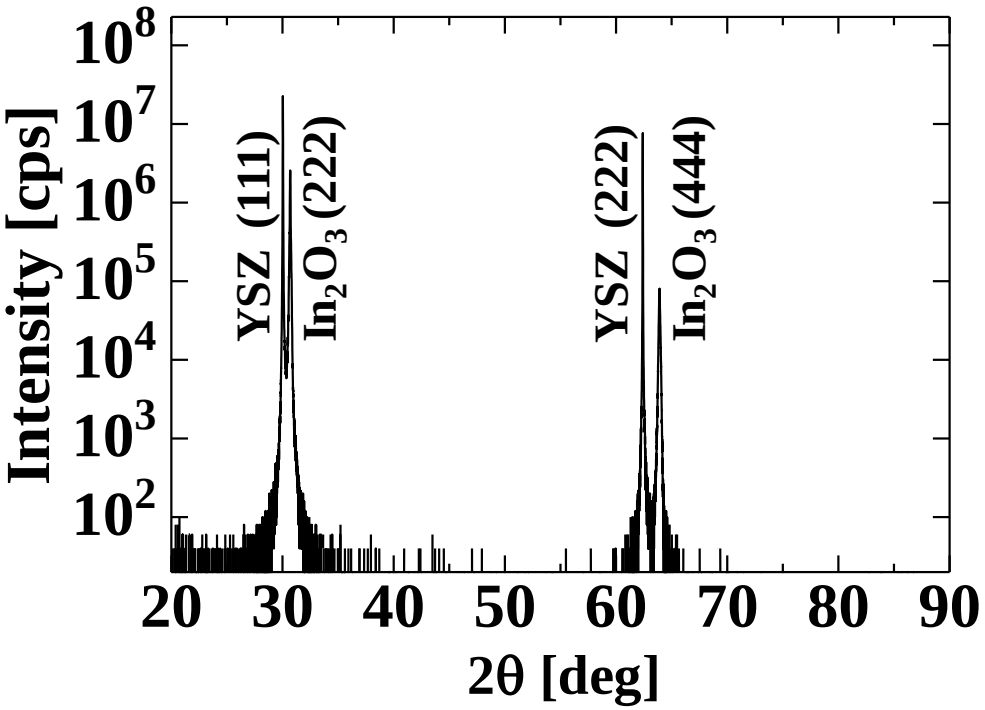


図 3.13　YSZ(111)基板上に作製した In_2O_3 薄膜の XRD 2θ/θスキャンプロファイル

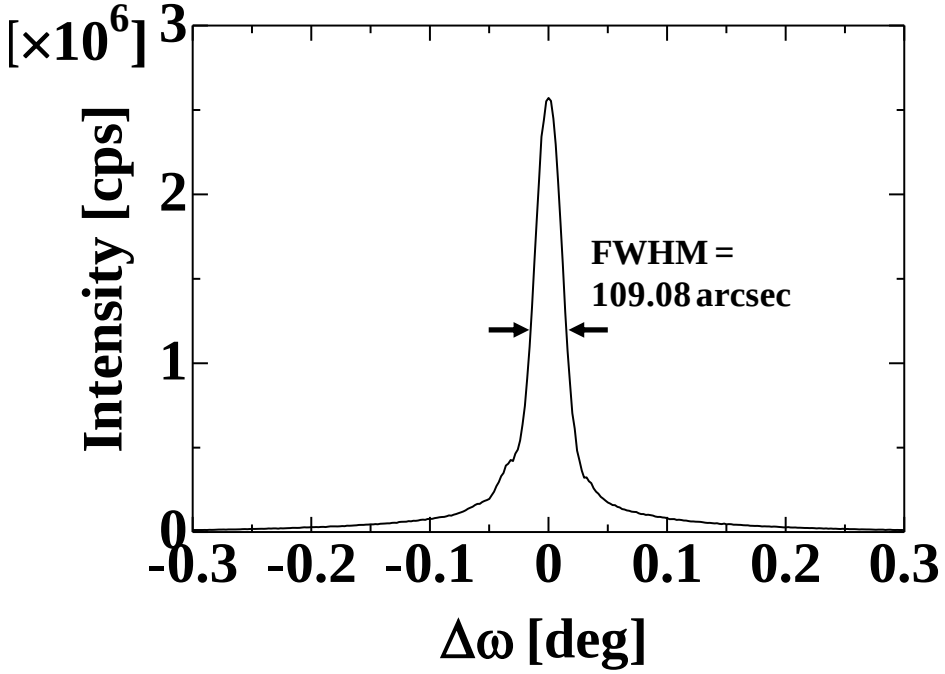


図 3.14　YSZ(111)基板上に作製した In_2O_3 薄膜の 222 ピークにおけるωスキャンプロファイル

3.3.2 α-Fe_2O_3 バッファー層の導入

前節では YSZ 基板上で高品質な In_2O_3 薄膜が作製可能である事を示したが、同様の条件で c 面サファイア基板上に製膜すると同様にビックスバイト構造の In_2O_3 薄膜が成長してしまい、コランダム構造 In_2O_3 薄膜の作製は出来なかった。その大きな理由として、α-In_2O_3 とα-Al_2O_3 の a 軸方向の格子不整合度が 15.4% もあるためであると考えられる。この大きな格子定数差を減少させる事でα-In_2O_3 薄膜が作製出来ないかと考え、α-In_2O_3 とα-Al_2O_3 の格子定数の間に位置し、さらにコランダム構造をもつα-Fe_2O_3 をバッファー層に用いる事を検討した。α-Fe_2O_3 層を導入する事で、格子不整合度をα-In_2O_3/α-Fe_2O_3 間の 8.9 %まで低減させる事が可能となる。製膜条件として、前駆体溶液として鉄アセチルセトナーを 0.05mol/L の濃度になるように超純水溶媒に溶かし、窒素ガスを供給ガスが 5.0L/min、希釈ガスが 0.5l/min として供給し、成長温度 300 °C、成長時間 1 分にしてα-Fe_2O_3 層を作製し、続いて In_2O_3 薄膜を製膜温度 600 °C、その他の条件を表 3.2 と同様にして作製した。

3.3.3 α-In_2O_3 薄膜の作製

得られた薄膜の XRD 2θ/θ　スキャンプロファイルを図 3.15 に示す。α-Fe_2O_3 バッファー層の 0006 ピークとα-In_2O_3 0006 のピークが確認され、ビックスバイト相や、その他の面方位のピークは確認されず、c 軸方向に配向成長したα-In_2O_3 薄膜の作製に成功した。さらに、α-In_2O_3 薄膜の 0006 ピークにおける XRD ωスキャン測定を行うと、そのプロファイルの半値幅は 181.8 arcsec であり、c 軸方向への配向性が非常に高い薄膜であった。そして、$3\bar{3}00$ ピークにおける in-plane 方向のφスキャン測定を行うと 3 回対称性に起因する 6 つのピークが確認され、コランダム構造をもつα-In_2O_3 薄膜である事を確認した(図 3.16)。

さらに、その光学バンドギャップ値は分光透過率測定から 3.7 eV と算出された。この値はこれまで報告されている光学バンドギャップ値である 3.26 eV、3.40 eV (第 1 章 1.3.2) よりも大きく、今後詳細な光学測定を行う必要がある。そして、四端子法を用いて Hall 測定を行ったところ、表 3.3 のような結果が得られ、n 型半導体である事が示された。また、移動度が 82.9cm^2/Vs と、コランダム構造酸化物の中で最も大きな値を示しており、ZnO や SnO_2 等の他の導電性酸化物と同等の大きさである。

carrier type	n
carrier density	3.55×10^{18} cm^{-3}
mobility	82.9 cm^2/Vs
resistivity	2.12×10^{-2} Ωcm

表 3.3　四端子法により測定したα-In_2O_3 薄膜の電気特性

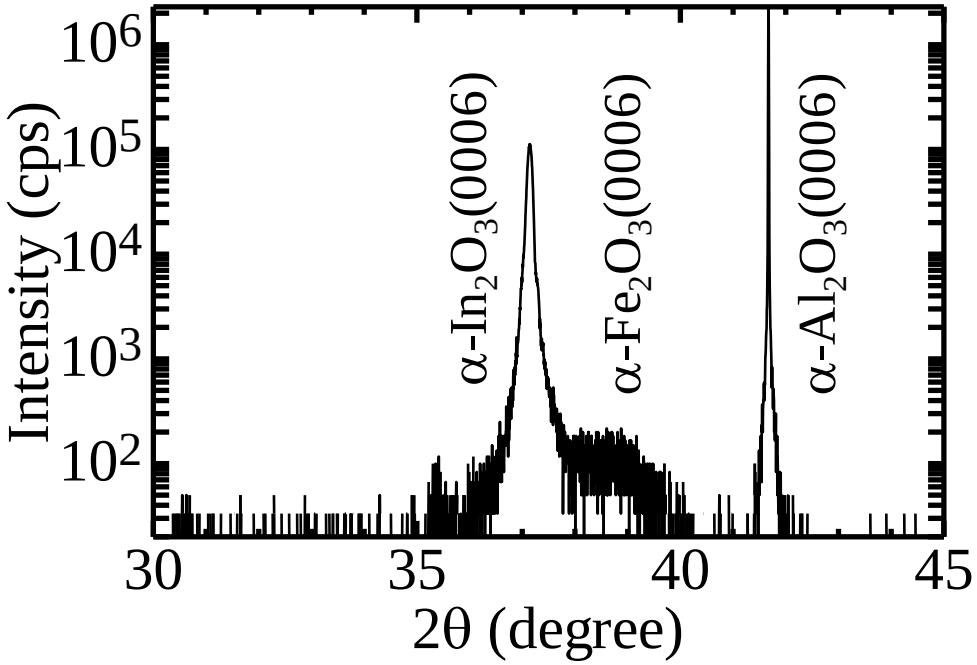


図 3.15　c 面サファイア基板上にα-Fe_2O_3 バッファー層を導入して作製したα-In_2O_3 薄膜の XRD 2θ/θ　スキャンプロファイル

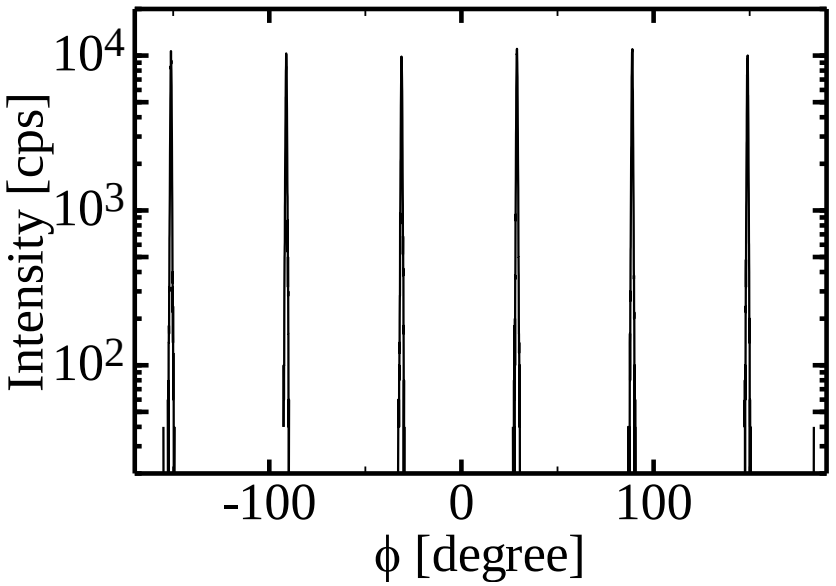


図 3.16　α-In_2O_3 薄膜の $3\bar{3}00$ 面の XRDϕスキャンプロファイル

3.3.4 α-$(In,Ga)_2O_3$ 混晶薄膜の作製

このように、α-Fe_2O_3 バッファー層の導入によりα-In_2O_3 薄膜が作製出来る事を示したが、α-Ga_2O_3 との混晶化が重要である。α-$(In,Ga)_2O_3$ 薄膜の作製にあたって、In 組成比が高い領域ではα-Fe_2O_3 バッファー層を用い、Ga 組成比が領域ではα-Ga_2O_3 バッファー層を用いた。図 3.17 にα-Fe_2O_3 バッファー層を導入して製膜したα-$(In_{0.7}Ga_{0.3})_2O_3$ とα-Ga_2O_3 バッファー層を導入して製膜したα-$(In_{0.05}Ga_{0.95})_2O_3$ 薄膜の XRD 2θ/θ　スキャンプロファイルを示す。それぞれ c 軸配向して成長しているが、それぞれのピーク位置におけるロッキングカーブの半値幅は 2270 arcsec と 54 arcsec であり、In 組成比が大きなサンプルでは結晶性が低かった。そして透過率測定から求めたそれぞれの光学バンドギャップ値は 4.0 eV と 5.1 eV であり(図 3.18)、バンドギャップ変調に成功したが、全組成に亘って成功したわけではなく、α-$(In,Ga)_2O_3$ 薄膜の全組成域での安定した製膜方法の確立は今後の課題となる。

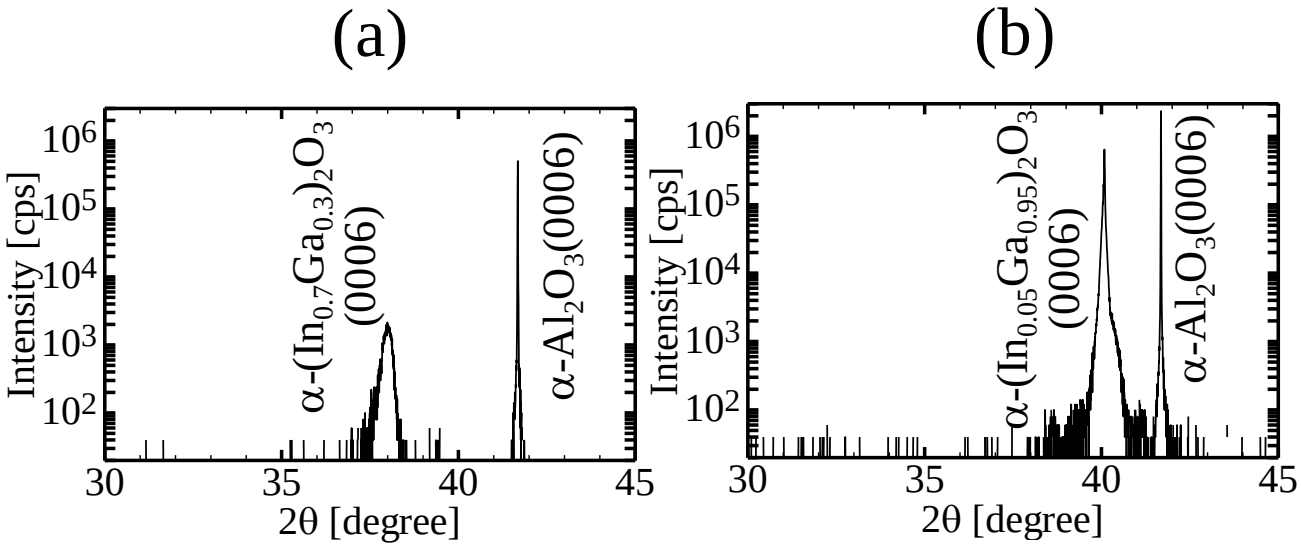


図 3.17　c 面サファイア基板上に (a)α-Fe_2O_3 バッファー層を導入して製膜したα-$(In_{0.7}Ga_{0.3})_2O_3$ と (b)α-Ga_2O_3 バッファー層を導入して製膜したα-$(In_{0.05}Ga_{0.95})_2O_3$ 薄膜の XRD 2θ/θスキャンプロファイル

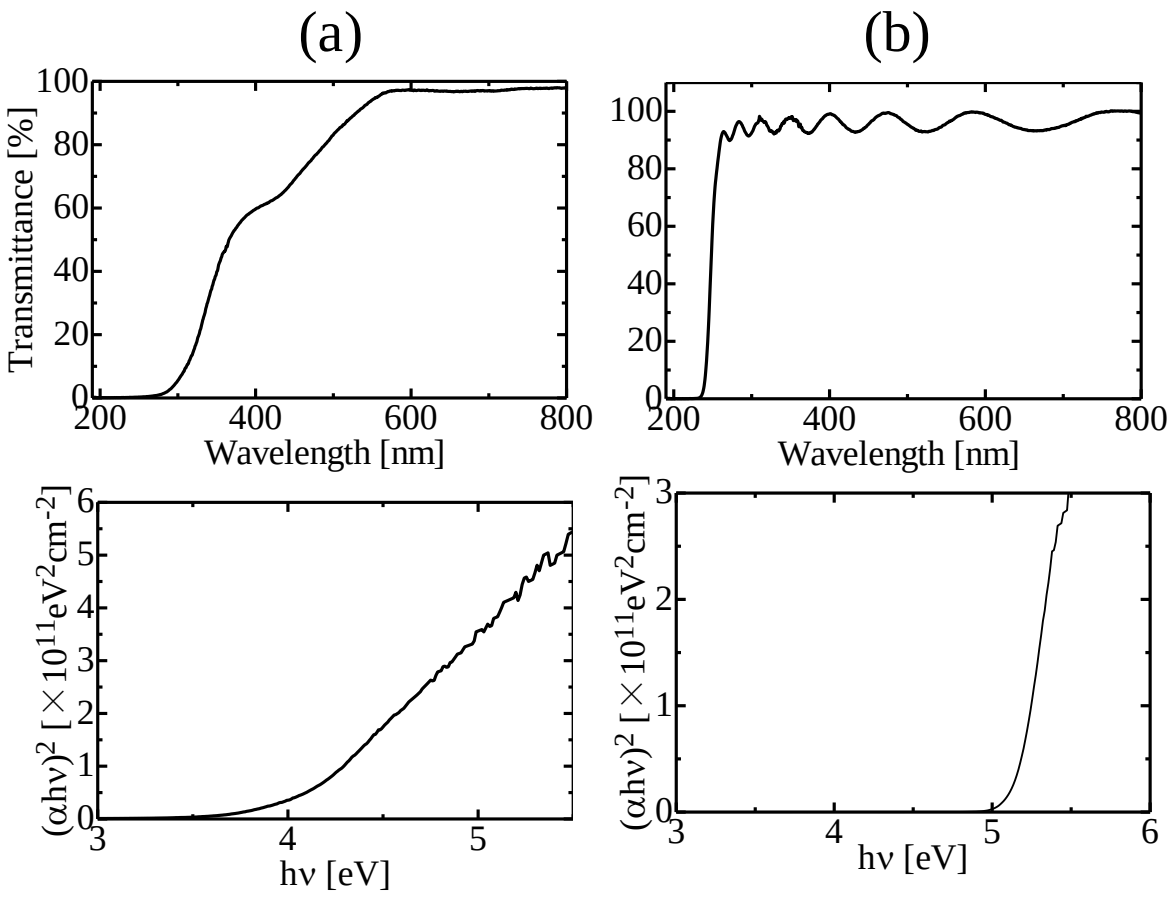


図 3.18　(a) α-$(In_{0.7}Ga_{0.3})_2O_3$ と(b) α-$(In_{0.05}Ga_{0.95})_2O_3$ の分光透過率測定スペクトルと、そこから算出した$(\alpha h\nu)^2$-hνプロット

3.4　まとめ

本章では、α-Ga_2O_3のバンドギャップ変調を行うためにα-Al_2O_3、α-In_2O_3との混晶薄膜を作製し、その可能性を検討した。α-Al_2O_3とα-Ga_2O_3の混晶薄膜であるα-$(Al,Ga)_2O_3$は成長温度 470°C において Al 濃度が 3、11、38、55、81%の薄膜の作製を行い、それぞれのサンプルは c 軸方向に配向成長し、かつロッキングカーブの半値幅が 300 arcsec 以下と高い配向性を示すものであった。そして、in-plane 方向の XRD 測定では、コランダム構造をもつ事が示された。断面 TEM により微小領域観察を行ったところ、α-$(Al,Ga)_2O_3$/α-Ga_2O_3の積層構造での境界では境界面が判別できないほどに結晶格子が綺麗につながっており良好な界面をもつ積層構造作製可能性を示した。そして最も重要な光学バンドギャップ変調も、Al 濃度の増加に伴い、全ての組成域で短波長側へのシフトが確認され、α-Al_2O_3との混晶化によるバンドギャップ変調が可能である事を示した。

一方で、バンドギャップ値を小さくするためにα-Ga_2O_3とα-In_2O_3との混晶薄膜を作製した。YSZ(111)基板上では非常に配向性が高いビックスバイト構造 In_2O_3薄膜が作製出来たが、c 面サファイア基板上でのコランダム構造 In_2O_3薄膜の作製は出来なかった。そこで、α-In_2O_3/α-Al_2O_3の格子定数差を小さくするためにα-Fe_2O_3バッファー層を導入する事でα-In_2O_3薄膜の作製が出来た。さらにロッキングカーブの半値幅が 181.8 arcsec と c 軸配向性が高い薄膜であった。そして、α-In_2O_3との混晶化によるα-Ga_2O_3のバンドギャップ変調を試みたが、全組成比にわたる混晶の作製が難しく、一部の組成比においてα-$(In,Ga)_2O_3$混晶薄膜の作製に成功し、それぞれの組成比において光学バンドギャップの変調を確認した。しかしながら、α-$(In,Ga)_2O_3$混晶薄膜作製にはまだ課題が多く、今後検討すべきである

参考文献

[1] 長倉 三郎,井口 洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤 文隆, 久保 亮五 編集: 「岩波 理化学辞典 第 5 版」(岩波書店 2006)
[2] N. Taga, M. Maekawa, Y. Shigesato, I. Yasui, M. Kakei, and T. E. Haynes: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 6524
[3] M. Kamei, T. Yagami, S. Takaki, and Y. Shigesato: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 2712
[4] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono: J. Appl. Phys. **91** (2002) 3547
[5] N. Taga, H. Odaka, Y. Shigesato, I. Yasui, M. Kamei, and T. E. Haynes: J. Appl. Phys. **80** (1996) 978

第 4 章

コランダム構造遷移金属酸化物薄膜の作製

4.1　はじめに

コランダム構造をもつ遷移金属酸化物はα-Fe_2O_3 、α-Cr_2O_3 、α-V_2O_3 、α-Ti_2O_3 、α-Rh_2O_3 が存在し、それぞれに多様な物性を示す。また、これらの遷移金属酸化物がα-In_2O_3、α-Ga_2O_3、α-Al_2O_3の典型金属酸化物に混晶、またはドープする事で、それらの遷移金属の物性を付加出来る可能性があり、そのホスト材料としてα-Ga_2O_3が最適である事を第 1 章 1.4.3 に記した。本章ではミスト CVD 法によりコランダム構造遷移金属酸化物の作製を試み、各遷移金属酸化物のα-Ga_2O_3への混晶可能性について検討した。

4.2　全率固溶体形成条件

2 元系の混晶作製について金属合金の固溶体形成を例にとる。金属合金作製においては、2 つの金属の全ての組成範囲で、合金の結晶相が完全に均一である固溶体である事が望ましい。その中でも組成の全域にわたって固溶体を形成する「全率固溶体」といわれる合金が Cu-Ni、Ag-Au、Au-Pt、Ti-Zr、As-Sb 等限られているが、少数存在する。また、固溶体には、合金化するホスト材料の原子とゲスト材料が、結晶格子の中で原子位置を入れ替えて合金化する置換型と、ゲスト税料の原子半径がホスト材料に比べて十分に小さい場合は結晶格子の間に侵入した形で合金化する侵入型の 2 つが存在する。

コランダム構造を保ちながら、典型金属(Ga)の一部を遷移金属(Fe、Cr、Ti、V、Rh)に置換するためには、全率固溶体でかつ置換型の固溶体である事が望ましい。置換型の全率固溶体を形成する条件として、Hume-Rothery が経験則から導いたいくつかの見解を示している[1)2]。それは

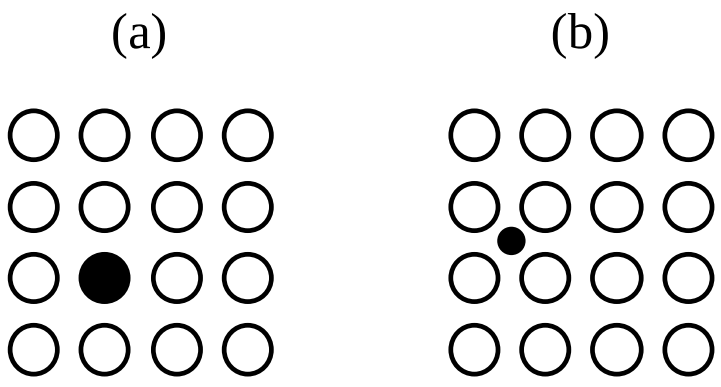


図 4.1　(a) 置換型固溶体と(b) 侵入型固溶体。○はホスト材料であり、●はゲスト材料

(1) 結晶構造の条件：合金化する 2 つの金属が全く同じ結晶構造をもっている

(2) 原子サイズの条件：一方の金属の組成が多い領域(1 次固溶体領域)において、溶質となる金属と溶媒となる金属の原子サイズの差が大きいほど､1 次固溶体が形成される範囲は小さくなる。また原子の直径が 15%以上異なると固溶体形成は困難になる。

(3) 電気化学的条件： 一方の金属が電気的に陽性で、他方の陰性度が大きければ、固溶体よりも、化合物(イオン結晶性結晶等)を作る傾向が強まり、固溶体中からの析出が発生し、固溶度の低下の原因となる。

(4)原子価の条件：他の条件が同じであれば、原子価の低い元素が原子価の高い元素を溶かす方が固溶しやすい。

コランダム構造酸化物同士の固溶体を形成する場合、(1)の条件は満たしているが、(2)(3)の条件について検討する必要がある。α-Ga_2O_3 をホスト材料として、shannon によるイオン半径値を用いて[3)]、Ga^{3+}のイオン半径と各遷移金属のイオン半径の不整合度をγi [%]、Pauling の電気陰性度[4)]の値を用いて、Ga と各遷移金属の不整合度γ_e [%]を以下のように定義する。

$$\gamma_i = \frac{|[\mathrm{Ga}]ion - [\mathrm{T}]ion|}{[\mathrm{Ga}]ion} \times 100[\%] \qquad (4.1)$$

$$\gamma_e = \frac{|[\mathrm{Ga}]elect - [\mathrm{T}]elect|}{[\mathrm{Ga}]elect} \times 100[\%] \qquad (4.2)$$

[Ga]*ion* と[T]*ion* は Ga^{3+}のイオン半径値と各遷移金属のイオン半径値である。また、[Ga]*elect* と[T]*elect* は Ga^{3+}の電気陰性度と各遷移金属の電気陰性度である。

図 4.2 にγi とγ_e の相関を示す。コランダム構造遷移金属酸化物のうち、α-Ga_2O_3 をホスト材料として混晶化させた際に、α-Fe_2O_3 、α-Cr_2O_3 、α-V_2O_3 がγi とγ_e の値が小さく、全率固溶体を形成し易い事が示される。よって混晶成長の観点に立てば、α-Fe_2O_3 、α-Cr_2O_3 、α-V_2O_3 がα-Ga_2O_3 の混晶化するゲスト材料として最適である事が分かる。

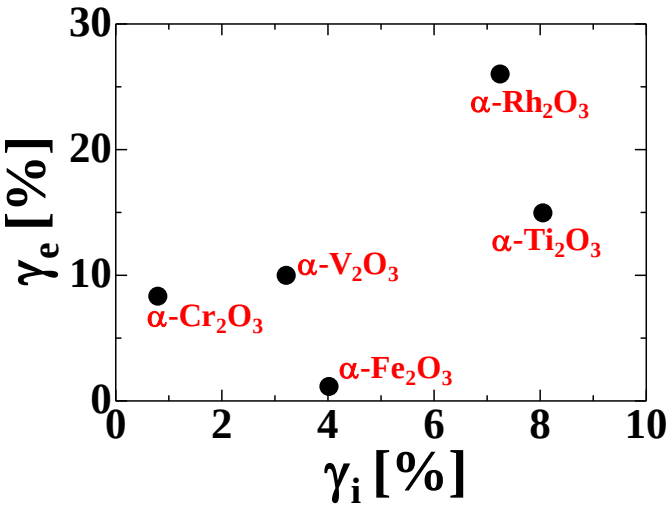


図 4.2　Ga の値を基準にした場合の各遷移金属のイオン半径比(γ_i)と電気陰性度比(γ_e)の関係

また、混晶化において、ホスト材料とゲスト材料間の格子定数差が小さい事も需要である。2元合金において大きさの異なる原子同士を固溶させた場合、大きな原子が格子に入ると、周囲の原子は引き伸ばされて結晶の格子定数が大きくなる(図 4.3)[5]。すると格子を引き伸ばされた周囲の原子は元の安定な位置に戻ろうとするため、大きな原子を押しつぶすような力を加える。そして、格子定数差があまりにも大きいと(10～15%以上)、ついには乱れの原因となっている大きな原子を押し出し、固溶状態が破れる。このように格子定数差に大きな開きがある場合は、別の相の析出以外にも、たとえ同じ結晶構造をもつ結晶を混晶化させても濃度領域によってはスピノーダル分解を引き起こす事がある。スピノーダル分解とは、混晶、合金化時に核生成を伴わずに、かつ母相と完全な整合性を保ちながら、結晶相の分離等の分解が起こる現象である[6]。各遷移金属酸化物の a 軸及び c 軸の格子定数とα-Ga_2O_3の格子定数不整合度をδa [%]、δc [%]として以下のように定義する。

$$\delta a = \frac{|[\mathrm{Ga}]a - [\mathrm{T}]a|}{[\mathrm{Ga}]a} \times 100[\%] \qquad (4.3)$$

$$\delta c = \frac{|[\mathrm{Ga}]c - [\mathrm{T}]c|}{[\mathrm{Ga}]c} \times 100[\%] \qquad (4.4)$$

[Ga]a と[T]a はそれぞれ、α-Ga_2O_3とコランダム構造遷移金属酸化物の a 軸長である。また、[Ga]c と[T]c はそれぞれの c 軸長である。縦軸をδc、横軸をδa として図 4.4 に各遷移金属酸化物のδa、δc の値の分散を示す。この分散図からもα-Ga_2O_3との格子不整合度においてα-Fe_2O_3 、α-Cr_2O_3 がα-V_2O_3 、α-Ti_2O_3 、α-Rh_2O_3 よりも比較的小さく、α-Ga_2O_3 との混晶作製時に、コランダム構造を維持して固溶体となる可能性が高い事を示している。

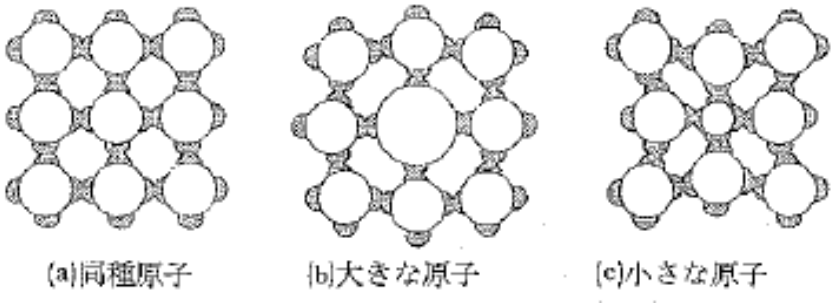


図 4.3　大きさの異なる原子の固溶による結晶格子の乱れと原子間結合に寄与する電子分布の乱れ 5)

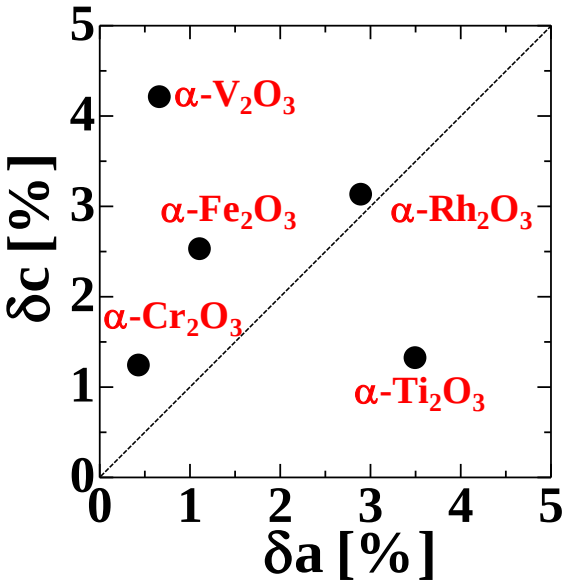


図 4.4　α-Ga_2O_3 と各コランダム構造遷移金属酸化物の a 軸長、c 軸長の格子不整合度

4.3　混晶によるファンクションエンジニアリング

遷移金属酸化物と典型金属酸化物を混晶した場合、遷移金属酸化物から供与される物性として、遷移金属の部分的に占有された d 電子によるスピンの性質が挙げられる。典型金属の最外殻電子は s 電子と p 電子であるため、結晶全体に電子雲が広がっており、また原子間での結合においても指向性が少なく、様々なエネルギー状態をもった結合状態が形成されるので、E-k 空間においてエネルギー分散の広い放物線的なバンドを形成する。しかしながら、遷移金属は図 1.8 に示したように d 電子が原子付近に局在化しており、また波動関数の指向性が強いため、金属原子間の結合においてある決まった結合状態でのみ結合を形成し、結合エネルギー帯幅が狭い(1～6 eV)バンドとなる[7)]。そして、3d 電子は 1s、2s、2p、3s、3p、4s 電子よりも高いエネルギーをもつ軌道を占有するため sp バンドと重なり、図 4.5 のようになる。なお、↑スピンと↓スピンの状態密度の差に違いがあるため、ズレが生じているが、常磁性を仮定しているため、s、p バンドの↑スピンと↓スピンの状態密度に差はない。

α-Fe_2O_3 、α-Cr_2O_3 、α-V_2O_3 、α-Ti_2O_3 の金属イオンは 3d ブロックの金属であり、α-Rh_2O_3 の金属イオンは 4d ブロックに属する。α-Ga_2O_3 の Ga イオンがもつ $4s^2$、$4p^1$ で構成される非占有軌道を流れる s、p 電子に、それぞれの遷移金属イオンがもつ d 電子のスピンが交換相互作用を及ぼすためには、d 電子の軌道エネルギーと Ga イオンの $4s^2$、$4p^1$ 電子のエネルギーがオーバーラップする必要がある。しかしながら、α-Ga_2O_3 の正確なバンド計算をした例が殆ど無く、混晶を作製して物性評価から考察する事を優先した。α-Fe_2O_3 、α-Cr_2O_3 、α-V_2O_3 、α-Ti_2O_3、α-Rh_2O_3 のうち、全率固溶体の形成において有利な。α-Fe_2O_3 、α-Cr_2O_3 、α-V_2O_3 の作製を行った。

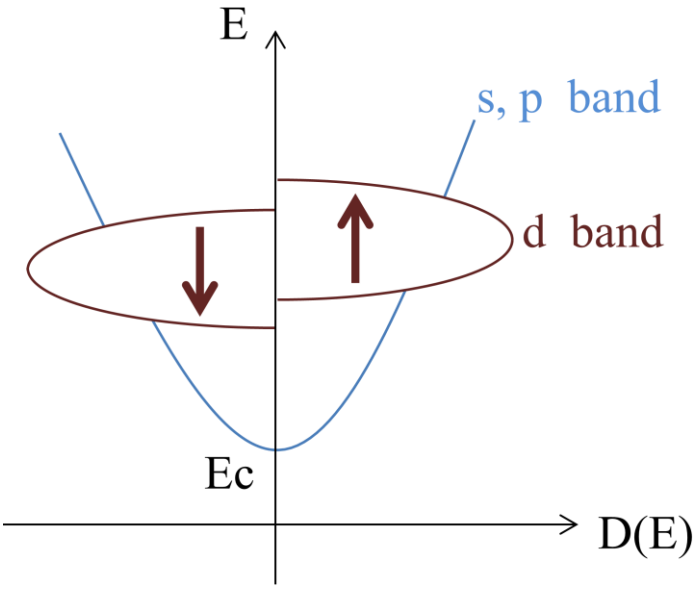


図 4.5　3d 電子バンドの概念図(常磁性)

4.4　c 面サファイア基板上へのα-Fe_2O_3薄膜の成長

4.4.1 α-Fe_2O_3薄膜の作製条件

ミスト CVD 法により c 面サファイア(α-Al_2O_3)上へのα-Fe_2O_3薄膜の作製を試みた。α-Ga_2O_3との混晶化を目的としているため、作製条件は全てα-Ga_2O_3の作製条件に準じている。c 面サファイアとα-Fe_2O_3の格子不整合度は 5.97%(a 軸)、6.02%(c 軸)と大きいが、同じ結晶構造である事と、α-Ga_2O_3作製においても c 面サファイア基板を使用するので選択した。

作製条件を表 4.1 に示す。前駆体溶液は Aldrich 製の鉄アセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3Fe$]粉体を用い、超純水溶媒を加えてから体積比 1.0%の塩酸原液を加え、溶液濃度が 0.05mol/L となるように調整した。その溶液を超音波洗浄機にて 90 分間撹拌した。製膜装置は管状炉型ミスト CVD 装置を用い、ガス種として空気を、ガス流量が供給ガス 5.0L/分、希釈ガス 0.5L/分に固定した。成長時間は 50 分とし、成長温度は 500°C とした。c 面サファイア基板は MAHK 社製の両面研磨 2 インチウェハーからダイヤモンドカッターにて切り出し、基板前処理としてアセトン溶媒、エタノール溶媒、超純粋溶媒にてそれぞれ 5 分ずつ超音波洗浄した。

Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Gas	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
Iron Acetylacetonate [$(C_5H_8O_2)_3Fe$]	Ultra Pure Water + HCl 1.0%	Sapphire (0001)	500	Air	50	[5.0,0.5]

表 4.1　c 面サファイア基板上に作製したα-Fe_2O_3薄膜の製膜条件

4.4.2 α-Fe_2O_3 薄膜の構造

これらの条件で作製した薄膜の結晶性及び構造評価を X 線回折測定(XRD)法により行った。図 4.3 は XRD 2θ/θ測定結果である。α-Fe_2O_3 {0001}面由来の 0006、00012 ピークと c 面サファイア基板のα-Al_2O_3 {0001}面由来のピークのみが確認され、作製したα-Fe_2O_3 薄膜は c 軸方向においてエピタキシャル成長している事を示している。

そして c 軸方向の結晶の配向性を評価するために、0006 ピーク位置でのロッキングカーブ測定を行ったところ、その半値幅は 40.68 arcsec と、非常に c 軸配向性が高い薄膜である事が分かった(図 4.7)。基板との格子不整合度が 5.97%(a 軸)、6.02%(c 軸)と大きいにも関わらず、c 軸配向性が高い薄膜が得られた理由として、第 2 章で記述した c 面サファイア基板上におけるα-Ga_2O_3 薄膜の格子緩和機構がα-Fe_2O_3 薄膜においてもはたらいていると推測される。その理由として、図 4.2、図 4.4 で示したように、α-Fe_2O_3 とα-Ga_2O_3 において、Fe^{3+}と Ga^{3+}の電気陰性度及びイオン半径値が近く、また格子定数差も比較的小さいため、α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 界面とα-Fe_2O_3/α-Al_2O_3 界面で同様の格子緩和メカニズムが起こる可能性が高いためである。実際にα-Fe_2O_3 (0001)/α-Al_2O_3(0001)界面においてミスフィット転位により格子緩和する事が報告されている[8)]。

このようにα-Fe_2O_3 が c 軸方向に高い配向性をもつ薄膜である事が示されたが、面内方向における配向性評価をコランダム構造における非対称面である(10$\bar{1}$4)における XRD 測定により行った。測定方法は X 線の回折位置をα-Fe_2O_3 薄膜 またはα-Al_2O_3 基板の(10$\bar{1}$4)面に固定した後に、サンプルを c 軸を回転軸として 360°回転させ(ϕスキャン)、コランダム構造において 120°ごとに現れる 10$\bar{1}$4 面の回折ピークを検知するというものである。α-Fe_2O_3 薄膜 及びα-Al_2O_3 基板の両方で測定を行った。

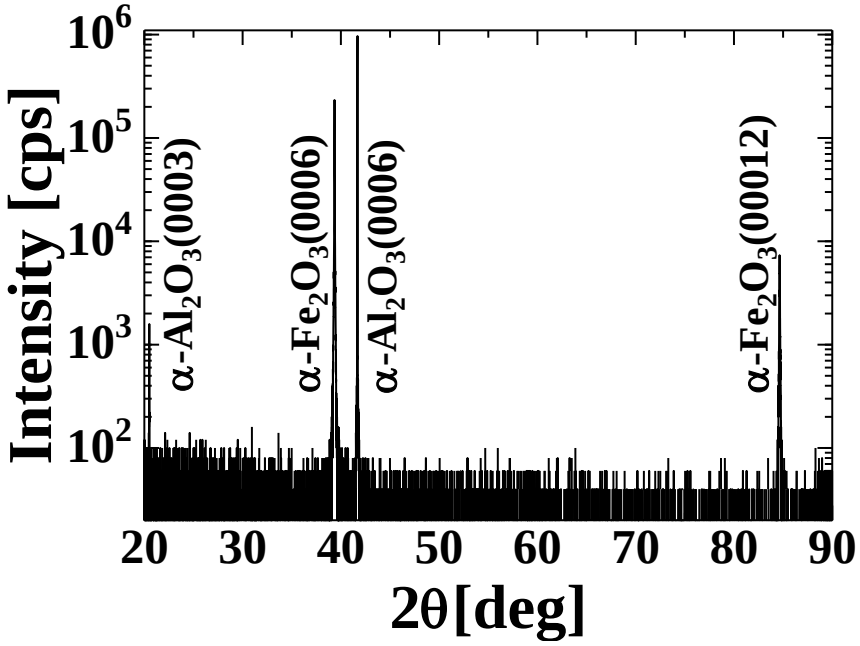


図 4.6 c 面サファイア上に作製したα-Fe_2O_3 薄膜の XRD 2θ/θプロファイル

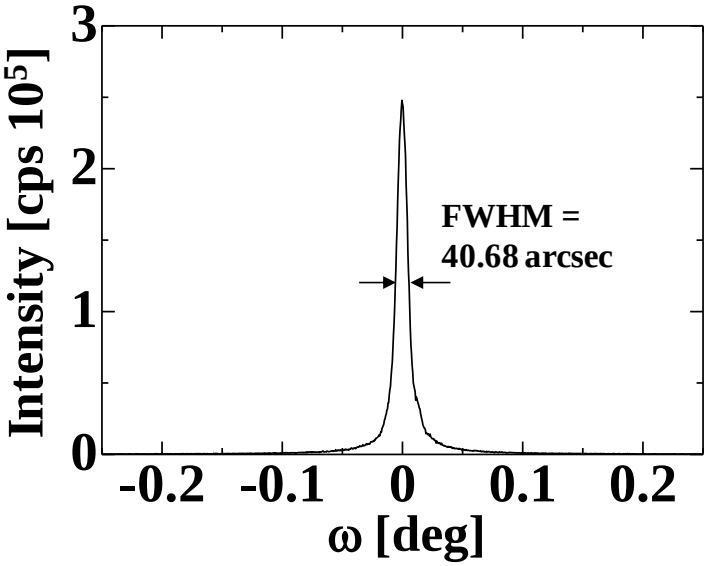


図 4.7　0006 ピークにおけるα-Fe_2O_3薄膜のロッキングカーブ測定プロファイル

図 4.8 にα-Fe_2O_3薄膜及びα-Al_2O_3基板の$(10\bar{1}4)$面に回折軸を合わせたϕスキャン結果を示す。どちらの結晶においてもコランダム構造の 3 回対称$(10\bar{1}4)$面に起因する 3 つのピークが確認された。この結果と 2θ/θ測定結果から、作製した薄膜はコランダム構造をもつα-Fe_2O_3である可能性が非常に高い事が示させる。また、それぞれの結晶での$(10\bar{1}4)$面由来の回折ピークが、同じϕ 軸値において現れているため、α-Fe_2O_3薄膜がα-Al_2O_3基板に対して c 面内方向においても配向性が高い結晶成長をしている事が示される。しかしながら、α-Fe_2O_3薄膜の$\{10\bar{1}4\}$面ピークの真ん中にピーク強

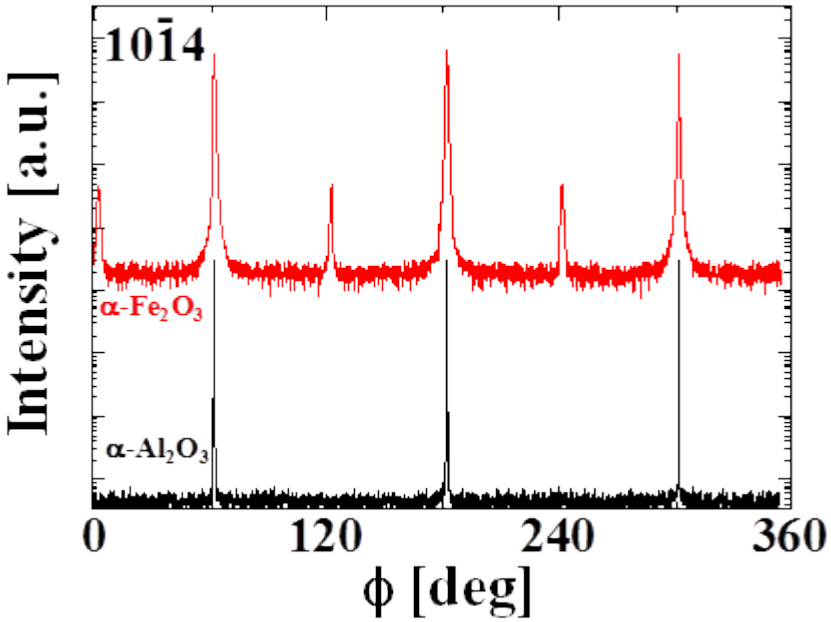


図 4.8　c 面サファイア上に作製したα-Fe_2O_3薄膜の$(10\bar{1}4)$ 非対称面のϕスキャン測定プロファイル

度比にして 0.7%の回折ピークが確認される。この強度比の小さな 3 つのピークと{10$\bar{1}$4}面の 3 つのピークが、それぞれほぼ同じ回折強度を示しているため、この小さな回折ピークはα-Fe_2O_3 薄膜における c 面内方向に 60 °回転したドメインの{10$\bar{1}$4}面からの回折ピークと推測される。よってα-Fe_2O_3 薄膜は c 軸方向にはエピタキシャル成長をしているが、c 面内方向には 0.7%の強度比での 60 °回転ドメインの混入が示唆され、完全にはエピタキシャル成長した薄膜ではなく、単結晶薄膜ではなかった。

しかしながら、X 線を用いた結晶構造評価からは、若干の回転ドメインを含むものの非常に結晶性が高いα-Fe_2O_3 薄膜が得られた事が分かった。一方で、薄膜の表面平坦性は積層構造作製等で重要な要因となる。そこで、このα-Fe_2O_3 薄膜サンプルの表面平坦性を AFM 測定により評価を行った。図 4.9 はその表面 AFM 像である。100～200nm 前後の結晶粒がα-Fe_2O_3 薄膜表面において確認する事ができる。また、この表面像における二乗平均粗さ(Root-Mean-Square:RMS)は 1.26nm であり、α-Fe_2O_3 結晶の単位格子の c 軸長が約 1.37 nm[9)]であるから、ほぼ単位格子 1 つ分の高さで表面平坦性が損なわれている事になる。また、SEM 観察結果より全体として表面平坦性が高い表面であるが、ところどころに粒の存在が確認できた。つまり、成長温度 500 °C において c 面サファイア基板上に成長したα-Fe_2O_3 薄膜は面内方向に比較的高い平坦性を保ちつつも、面外方向に粒成長している事が示唆される。

エピタキシャル結晶の成長モードは 3 つの典型的なモードに分類できる。成長初期において基板表面に 2 次元核が形成され、それが基板全体を覆い、再びこの過程が繰り返される Frank-van der Merwe (FM) 型、成長初期は 2 次元核を形成し、FM 型同様に層状成長をするが、ある膜厚になると 3 次元的な結晶島が形成される Stranski-Krastanov (SK) 型、成長初期からずっと 3 次元成長をする Volmer-Weber (VW) 型の 3 つである[10]。α-Fe_2O_3 薄膜の結晶モードは、成長温度が比較的低温である 500 °C である事、サファイア基板との格子不整合度が a 軸で 5.97%と大きい事、そして表面 AFM 像で薄膜表面の結晶粒が確認された事から VW モードである事が示唆される。

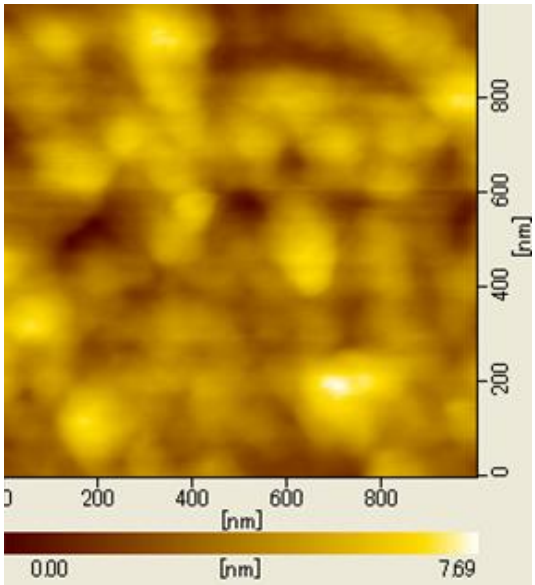


図 4.9　c 面サファイア基板上に作製したα-Fe_2O_3 薄膜の表面 AFM 像

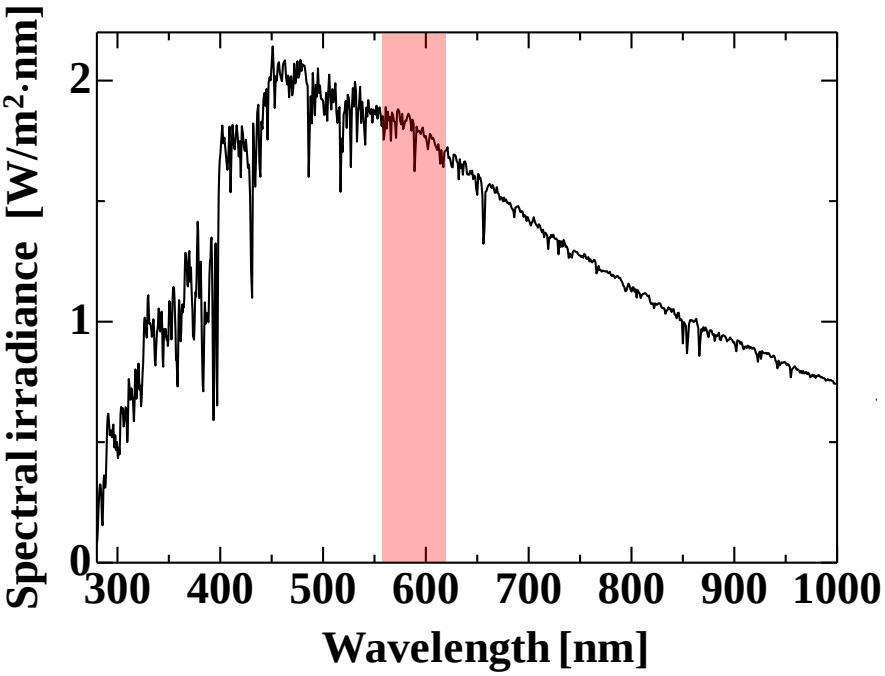


図 4.10　北緯 37 °の地点における大気圏外における太陽光スペクトルと、報告されている α-Fe_2O_3 薄膜のバンドギャップ値の範囲(赤色の領域)

4.4.3 α-Fe_2O_3 薄膜の光学特性

α-Fe_2O_3 は第 1 章で示したように光学バンドギャップ値が 2.05 eV[11)]、2.135eV[12)]等報告されており、さらに間接遷移型の半導体である [12)]。電荷移動型の絶縁体であるため、半導体としての電気的応用は難しく、ナノブリッヂにして FET 特性を報告したものが僅かにあるぐらいである[13)]。しかしながら、α-Fe_2O_3 の化学的安定性、工業応用上有利な資源の豊富さと低コスト、そして 2eV 前後という最適な光学バンドギャップ値[14)]を利用して、TiO_2 等との化合物、またはα-Fe_2O_3 自体を使うことで太陽光を用いた水の光分解に最適である事が報告されており、現在盛んに研究されている[15),16)]。半導体を用いた水分解では以下の式によって水が分解され、水素と酸素が生成する。

$$\text{Photon Absorption: } 2h\nu \rightarrow 2e^- + 2h^+ \tag{4.5}$$

$$\text{Anode: } H_2O + 2h^+ \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+ \tag{4.6}$$

$$\text{Cathode: } 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{4.7}$$

$$\textbf{Overall: } \mathbf{H_2O + 2h\nu \rightarrow H_2 + {}^1/_2O_2} \tag{4.8}$$

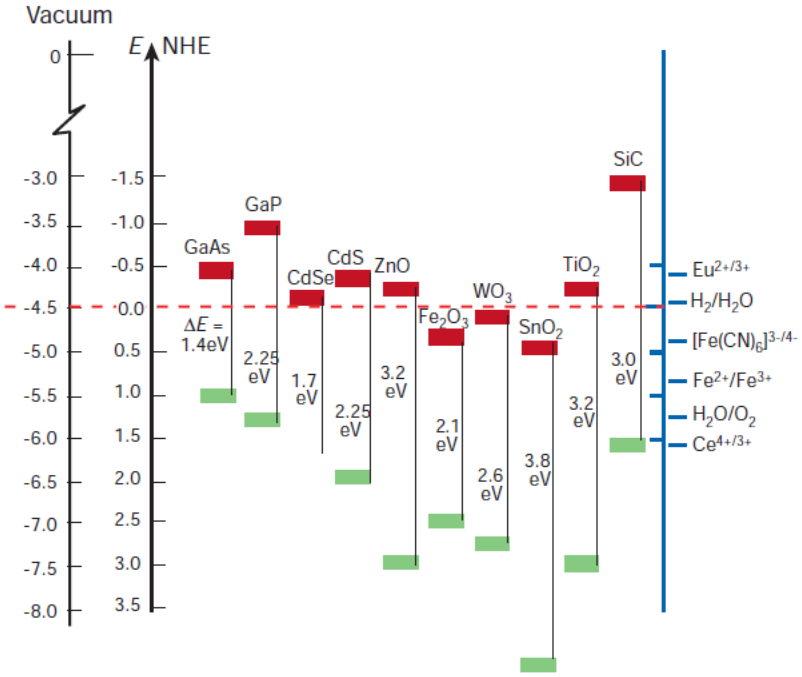


図 4.11　pH 1.0 における各半導体の伝導帯と価電子帯の位置と、水の標準電極電位の位置の関係 [15)]

図 4.10 は北緯 37 °の地点における大気圏外の太陽光のスペクトル[17)]と報告されているα-Fe_2O_3のバンドギャップ値(2.0-2.2 eV)に対応するは波長領域(赤色)を描いたものである。太陽光スペクトルのうち、α-Fe_2O_3のバンドギャップ値は比較的照射強度の高い領域に位置している事が分かり、水の光分解において光強度を稼ぎ、高効率に分解を行える可能性が高い。しかしながら、図 4.11 に示すように、α-Fe_2O_3の伝導帯は水を水素分解するための電位には僅かに足りず、TiO_2との混晶やGa_2O_3を用いた積層構造による改善が試みられている[18)]。

作製したα-Fe_2O_3薄膜のサンプルの写真を図 4.12 に示す。α-Fe_2O_3結晶の色である鮮やかな赤色を呈している。そして、このサンプルの分光透過率測定結果を図 4.7 に示す。α-Fe_2O_3の吸収係数が大きいため、全体の透過率自体が小さくなっている。また、光干渉のため透過率スペクトルにゆらぎがあり、このゆらぎから膜厚を算出すると 462～471 nm であった。そして、このスペクトルから$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$プロットに換算して光学バンドギャップ値を算出すると 2.2eV であり、報告されている光学バンドギャップ値と大きな相違はなかった。

このようにc面サファイア基板上に結晶性が高いα-Fe_2O_3薄膜を作製する事に成功した。α-Ga_2O_3と混晶化するうえで、α-Fe_2O_3、α-Ga_2O_3が前駆体以外全く同じ作製条件で高品質薄膜の作製に成功した意味は大きい。結晶成長手法の観点でα-Fe_2O_3薄膜はα-Ga_2O_3との混晶化において第一の候補となる。

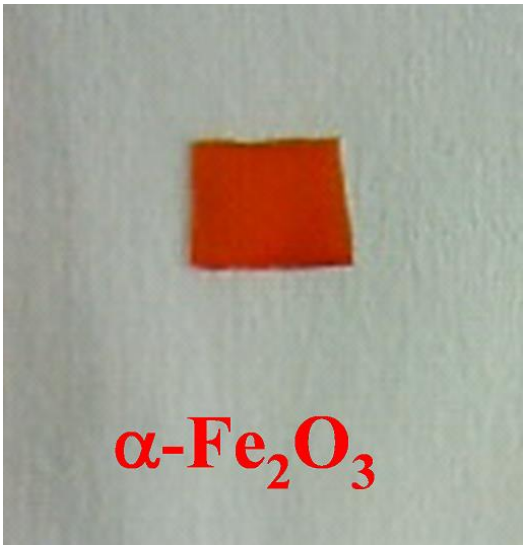


図 4.12　c 面サファイア基板上に作製したα-Fe_2O_3 薄膜のサンプル写真

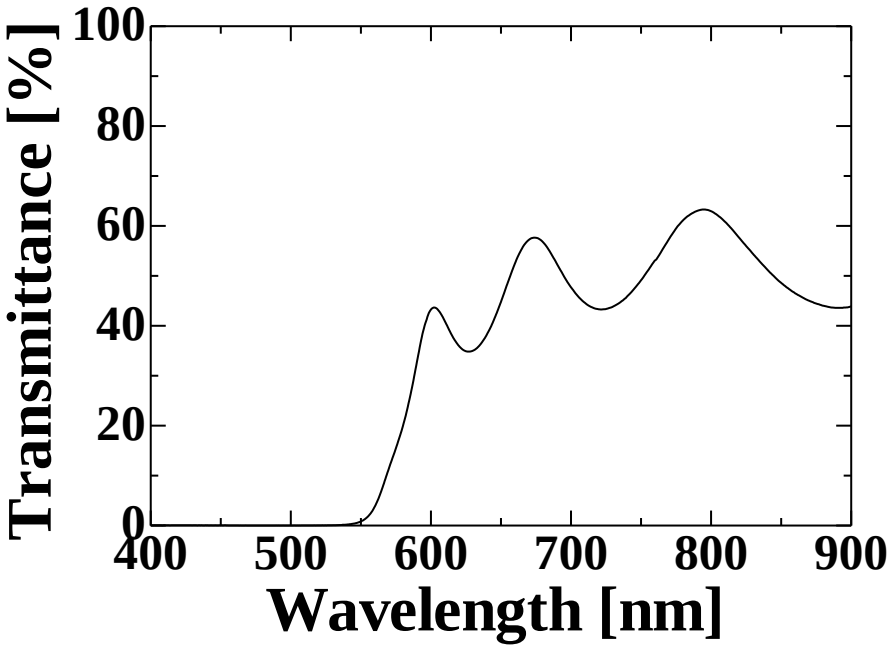


図 4.13　c 面サファイア基板上に作製したα-Fe_2O_3 薄膜の分光透過率測定スペクトル

4.5　c 面サファイア基板上への各種遷移金属酸化物薄膜の成長

4.5.1 α-Cr_2O_3 薄膜の作製条件

高品質なα-Fe_2O_3 薄膜の作製に成功したが、α-Ga_2O_3 との混晶化においてα-Ga_2O_3 の a 軸長、c 軸長との格子不整合度では、α-Fe_2O_3 が 5.97%(a 軸)、6.02%(c 軸)である事に対してα-Cr_2O_3 は 4.34%(a 軸)、4.68%(c 軸)と小さい(図 4.4)。また、Ga^{3+} とのイオン半径比もα-Fe_2O_3 の 4.03%に対して 0.80%と非常に小さく、イオン半径のみを考慮すると置換型の固溶体を極めて作りやすい。

さらに、α-Cr_2O_3 は電気磁気効果を示し、Mott-Hubbard 型の絶縁体であるため、α-Ga_2O_3 との混晶化によって新しい物性を示す可能性もある。そこでα-Fe_2O_3 薄膜同様にミスト CVD 法を用いて c 面サファイア基板上にα-Ga_2O_3 薄膜を作製した。

作製条件を表 4.2 に示す。前駆体溶液は Aldrich 製のクロムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3Cr$]粉体を用い、超純水溶媒を加えてから体積比 1.0%の塩酸原液を加えた。しかし溶液濃度が 0.05mol/L となるように前駆体粉末と超純粋を超音波洗浄機にて 90 分間撹拌したところ、ほとんどの前駆体粉末は溶解せずに沈殿してしまった。溶液はクロムアセチルアセトナートの緑色を呈したため僅かながら溶解しているが、その溶解度はガリウムアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートと比較しておよそ 20 分の 1 であった。超純粋溶媒への溶解度が極めて低いため、HCl の添加量を 15 倍にして 520 °で製膜したところ、薄膜の作製が確認できなかった。さらに酸の種類を硫酸や硝酸、ギ酸等を用いても溶解しなかった。そこで溶媒をメタノール(体積比 95%)と超純粋(5%)の混合溶液にして溶解させたところ 0.05mol/L の濃度で溶解したが、この混合溶媒にガリウムアセチルアセトナートを溶解し、α-Ga_2O_3 薄膜を作製すると結晶性が著しく低下したため、溶媒を超純粋で固定した。

製膜装置は管状炉型ミスト CVD 装置を用い、ガス種として空気を、ガス流量が供給ガス 5.0L/分、希釈ガス 0.5L/分に固定した。成長時間、成長温度を(50 分、500°C)、(100 分、530°C)とした。。c 面サファイア基板は MAHK 社製の両面研磨 2 インチウェハーからダイヤモンドカッターにて切り出し、基板前処理としてアセトン溶媒、エタノール溶媒、超純粋溶媒にてそれぞれ 5 分ずつ超音波洗浄した。

Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Gas	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
Chromium Acetylacetonate [$(C_5H_8O_2)_3Cr$]	Ultra Pure Water + HCl 1.0%	Sapphire (0001)	500 530	Air	50 100	[5.0,0.5]

表 4.2　成長温度と成長時間を変化させて製膜したα-Cr_2O_3 薄膜の製膜条件

4.5.2 α-Cr_2O_3 薄膜の構造

成長時間、成長温度を(50 分、500°C) の条件にて作製したものは基板表面に目視で確認できるほどの粒が付着し、また薄膜の色もごく薄い緑色であったため、膜厚も極めて小さいものと推測される。α-Ga_2O_3 との混晶化において薄膜の成長レートが違いすぎる事は不利であるので、α-Cr_2O_3 薄膜の成長速度上昇による膜厚値の変化を図った。α-Ga_2O_3 は 530 °C 以上でβ-Ga_2O_3 相が混入し始めるため[19]α-Cr_2O_3 の成長温度を 530 °C とした。

構造評価を XRD 法により行った。図 4.14 は成長温度が 530 °C における 2θ/θスキャン測定結果である。α-Cr_2O_3 {0001}面由来の 0006、00012 ピークと c 面サファイア基板のα-Al_2O_3 {0001}面由来のピーク 0003 と 0006 のみが確認され、α-Cr_2O_3 薄膜は c 軸方向においてエピタキシャル成長している。しかしながら、2θ = 38-42 °での範囲のプロファイルに、α-Fe_2O_3、α-Ga_2O_3 との比較のため、500°C にて製膜したそれぞれのサンプルのプロファイルを併載したものを図 4.15 に示す。それぞれの 0006 での回折ピーク強度を比較するとα-Cr_2O_3 薄膜の回折強度はα-Fe_2O_3、α-Ga_2O_3 と比較して 1000 分の 1 から 100 分の 1 になっている。CS Manager (結晶構造解析ソフト)を用いて、α-Cr_2O_3[20]、α-Fe_2O_3[21]、α-Ga_2O_3[22]、α-Al_2O_3[23]の結晶構造の情報からそれぞれの酸化物の 0006 ピークにおける X 線回折強度を求めると、3.272、1.060、1.761、0.091 となり、α-Cr_2O_3 の 0006 回折ピークの強度が最も大きい。よって作製したα-Cr_2O_3 薄膜の膜厚はα-Fe_2O_3、α-Ga_2O_3 と比較して 1～2 桁小さいものである。成長時間をα-Fe_2O_3、α-Ga_2O_3 の 2 倍の値にしたにも関わらず、成長速度が著しく低下した要因として、前駆体溶液であるクロムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3Cr$]粉体の超純水への難溶性が挙げられる。溶解度がガリウムアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートと比較しておよそ 20 分の 1 まで低下した事から、前駆体溶液中での金属イオンの濃度が 20 分の 1 に低下し、結晶成長速度の低下につながった。

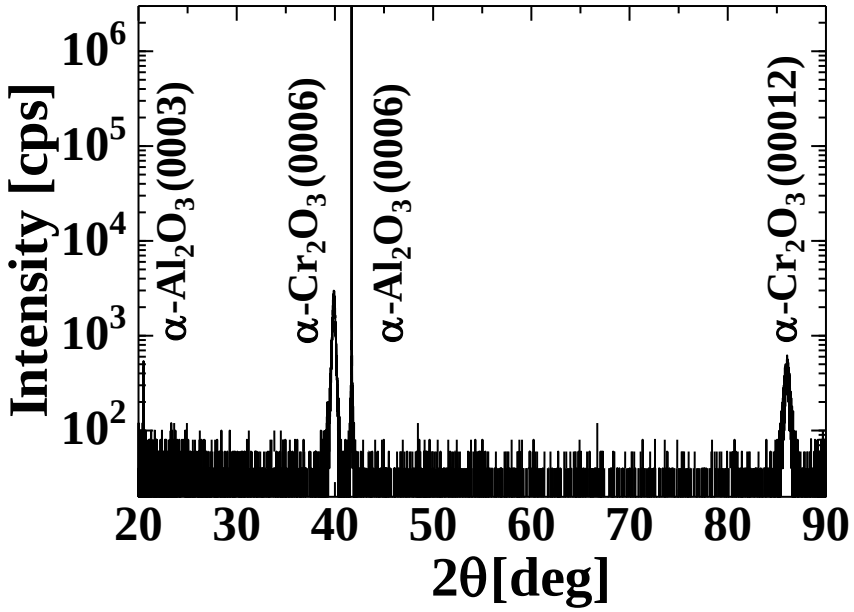


図 4.14　c 面サファイア基板上にて成長温度 530 °C で作製したα-Cr_2O_3 の X 線回折ピーク

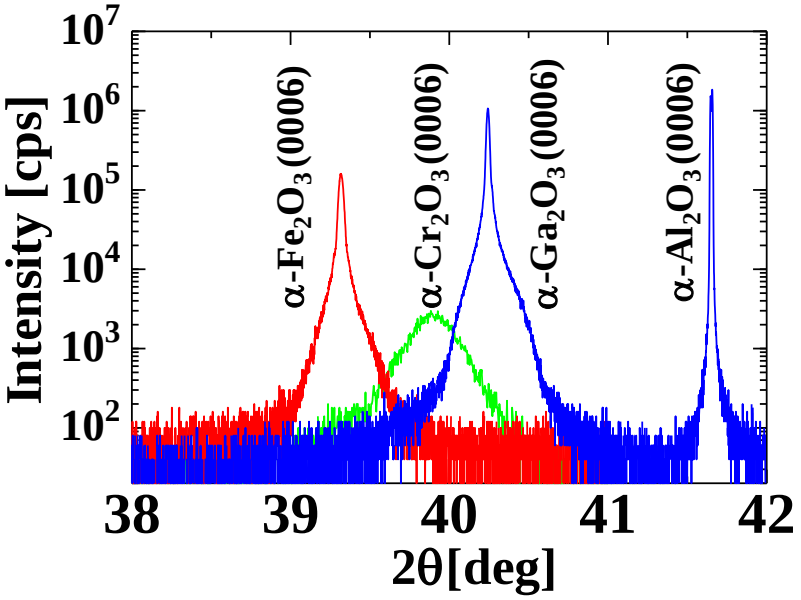


図 4.15　2θ = 38-42°における成長温度 530 °C で作製したα-Cr_2O_3 の X 線 0006 回折ピークと 500 °C で作製したα-Fe_2O_3、α-Ga_2O_3 薄膜の 0006 回折ピーク

4.5.3 α-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶薄膜の作製

前駆体溶液の超純水への難溶性からα-Cr_2O_3 薄膜の結晶成長速度は極めて小さいものであった。しかしながら、α-Ga_2O_3 への混晶化が可能であるか検討する事は重要である。 α-Cr_2O_3 とα-Ga_2O_3 の混晶化において成長速度は低下するが、α-Ga_2O_3 の前駆体溶液の濃度をクロムアセチルアセトナートの溶解度に合わせて混晶の作製を試みた。成長条件はα-Cr_2O_3 作製時とほぼ同じであるが、α-Ga_2O_3 の前駆体条件と合わせて表 4.3 に示す。ガリウムアセチルアセトナート、クロムアセチルアセトナートともに、クロムアセチルアセトナートが超純水に完全溶解する 0.001mol/L の濃度で前駆体溶液を仕込んだ。さらに、α-Ga_2O_3 は 530 °C 以上でβ-Ga_2O_3 相が混入し始める事、そして 530 °C においてα-Cr_2O_3 薄膜が作製可能である事から、成長温度を 520 °C として製膜した。基板は c 面サファイア基板を用い、α-Cr_2O_3 作製時と同じ基板前処理を行った。

Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Gas	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
Chromium Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3Cr]$ 0.001mol/L Gallium Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3Ga]$ 0.001mol/L	Ultra Pure Water + HCl 1.5%	Sapphire (0001)	520	Air	100	[5.0,0.5]

表 4.3　α-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶薄膜の作製条件

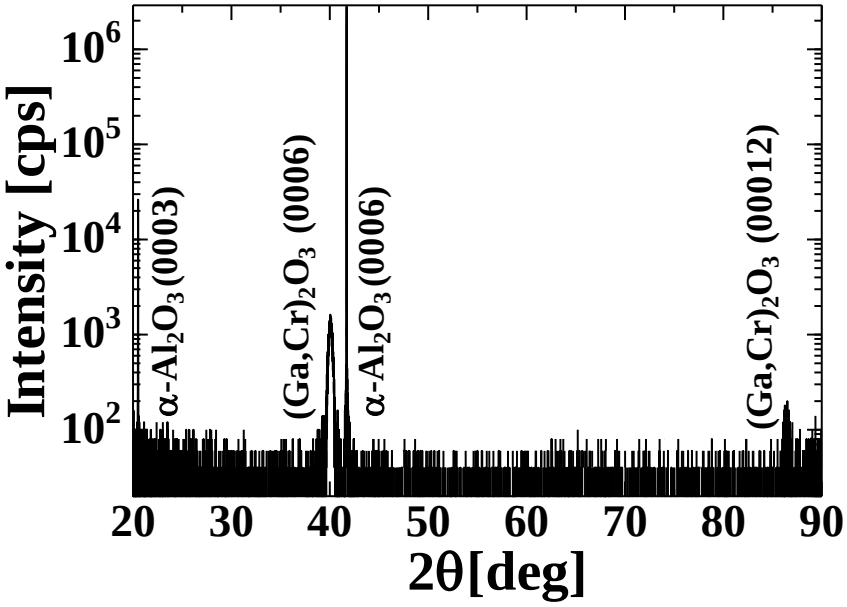


図 4.16　c 面サファイア基板上に作製したα-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶薄膜の 2θ/θスキャンプロファイル

XRD 法により結晶構造評価を行った。図 4.16 は作製したα-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶薄膜の 2θ/θスキャンプロファイルである。c 面サファイア基板の{0001}面由来のピークである 0003 と 0006 以外にもα-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶に起因するピークが確認され、0006、00012 ピークであると推察される。また、2θ = 38-42 °での範囲でα-Cr_2O_3、α-Ga_2O_3 のプロファイルと比較すると 0006 ピーク位置のシフトが確認された(図 4.17)。α-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶の 0006　ピークはα-Cr_2O_3、-α-Ga_2O_3 の 0006 ピークの間に位置し、混晶の作製に成功したことが示唆される。また、α-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶のピークにフリンジが確認され、フリンジの谷と山の幅から膜厚を計算したところ 18.13 nm であった。

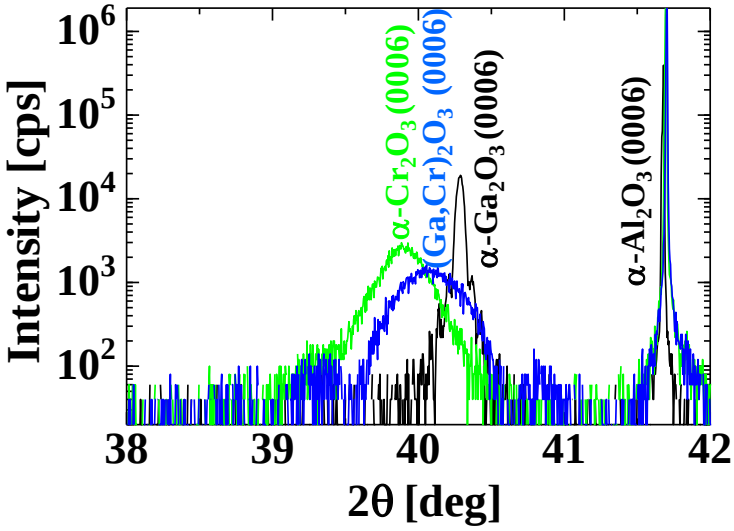


図 4.17　c 面サファイア基板上に作製したα-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶薄膜の 2θ/θスキャンプロファイル

つまりα-Cr_2O_3-α-Ga_2O_3混晶薄膜の結晶成長速度は 0.1813nm/min であり、α-Fe_2O_3薄膜の結晶成長速度の 9.24～9.42 nm/min の 50 分の 1 ほどであり、α-Fe_2O_3薄膜と同程度の膜厚を得るには 43 時間連続で結晶成長させる必要がある。混晶作製においてはα-Fe_2O_3-α-Ga_2O_3混晶系が作製の容易さでは優れている。

4.5.4 その他のコランダム構造酸化物の作製

α-V_2O_3、α-Ti_2O_3、α-Rh_2O_3とα-Ga_2O_3の混晶化において、それぞれの遷移金属酸化物の薄膜作製について検討を行った。α-Rh_2O_3は図 4.2、4.3 よりα-Ga_2O_3と比較した際の Rh^{3+}のイオン半径比、Rh の電気陰性度比、c 軸、a 軸の格子不整合度が大きいためα-Ga_2O_3との混晶化には不利であるため作製を行わなかった。

α-Ti_2O_3は前駆体溶液としてチタンアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_4Ti$]とメタノール(95%)と超純水(5%)の混合溶媒を用いて成長温度 500 °C で c 面サファイア基板上への作製を行ったが、アモルファスになった。つまりミスト CVD 法で酸化チタンの結晶薄膜を作製するためには、より高温での成長が必要であり、530 °C 以上でβ相の混入が始まるα-Ga_2O_3との混晶化には今後の成長条件の工夫が必要となる。

α-V_2O_3の製膜においても、前実験としてバナジウムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3V$]を前駆体溶液、超純水を溶媒として成長温度 500 °C で c 面サファイア基板上への製膜を行ったところ、α-V_2O_3独特の黒光り色を呈する薄膜の作製に成功したが、ピンセットで削ると剥離したため、溶媒をメタノール(95%)と超純水(5%)の混合溶媒に変更して作製を行った。薄膜の作製条件を表 4.4 に示す。溶媒中のメタノール濃度が高いため、メタノールを燃焼させないためにキャリアガスを空気から窒素に変更した。

作製した酸化バナジウム薄膜の XRD 測定の 2θ/θスキャン測定結果を図 4.18 に示す。α-V_2O_3 {0001}面由来の 0006、0009、00012 ピークと非対称面である$(10\bar{1}4)$ 面のピーク、c 面サファイア基板のα-Al_2O_3 {0001}面由来のピーク 0006、0009 が確認され、作製したα-V_2O_3薄膜は c 軸方向に向いたドメインが支配的であるが、面外方向に$<10\bar{1}4>$配向しているドメインが混在した多結晶薄膜であった。しかしながら、$(10\bar{1}4)$ 面を含んだ多結晶薄膜ではあるものの、c 軸配向したドメインを含む結晶薄膜であったため、α-Ga_2O_3と混晶薄膜を作製した。作製条件を表 4.5 に示す。

Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Gas	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
Vanadium Acetylacetonate [$(C_5H_8O_2)_3V$] 0.1mol/L	Mathanol 95 % + Ultra Pure Water 5%	Sapphire (0001)	500	N_2	50	[5.0,0.5]

表 4.4 c 面サファイア基板上に作製したα-V_2O_3薄膜の製膜条件

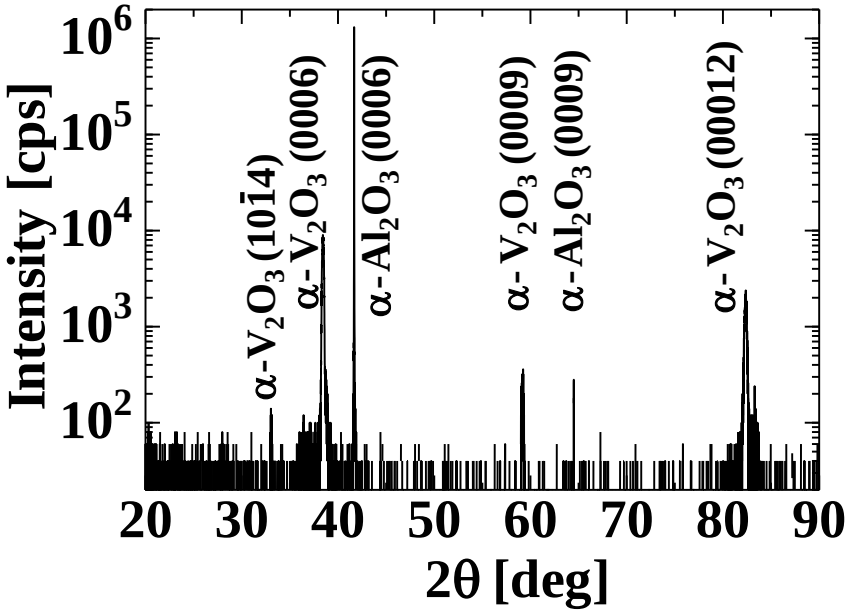


図 4.18　c 面サファイア基板上に作製したα-V_2O 薄膜の XRD 2θ/θスキャンプロファイル

バナジウムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3V$]とガリウムアセチルアセトナート[$(C_5H_8O_2)_3Ga$]の混晶薄膜作製において、前駆体溶液中の混晶比率を[$(C_5H_8O_2)_3V$]: [$(C_5H_8O_2)_3Ga$] = 50:50 に調整して作製したところ、XRD 測定において薄膜のピークが確認されず、アモルファス状態になっていた。そこで混晶比率を[$(C_5H_8O_2)_3V$]: [$(C_5H_8O_2)_3Ga$] = 20:80 にして製膜したサンプルの XRD 測定結果を図 4.19 に示す。c 面サファイア基板の{0001}面由来のピークである 0003 と 0006 以外にも α-V_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶に起因するピークが確認され、コランダム構造の 0006、00012 ピークであると推察される。α-V_2O_3 薄膜作製時は(10$\bar{1}$4) 面を含む多結晶薄膜であったが、α-V_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶においては c 軸配向した薄膜の作製に成功した。

Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Gas	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
Vanadium Acetylacetonate [$(C_5H_8O_2)_3V$] 0.01mol/L + Gallium Acetylacetonate [$(C_5H_8O_2)_3Ga$] 0.04mol/L	Mathanol 95 V% + Ultra Pure Water 5%	Sapphire (0001)	500	N_2	50	[5.0,0.5]

表 4.5 c 面サファイア基板上に作製したα-V_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶薄膜の製膜条件

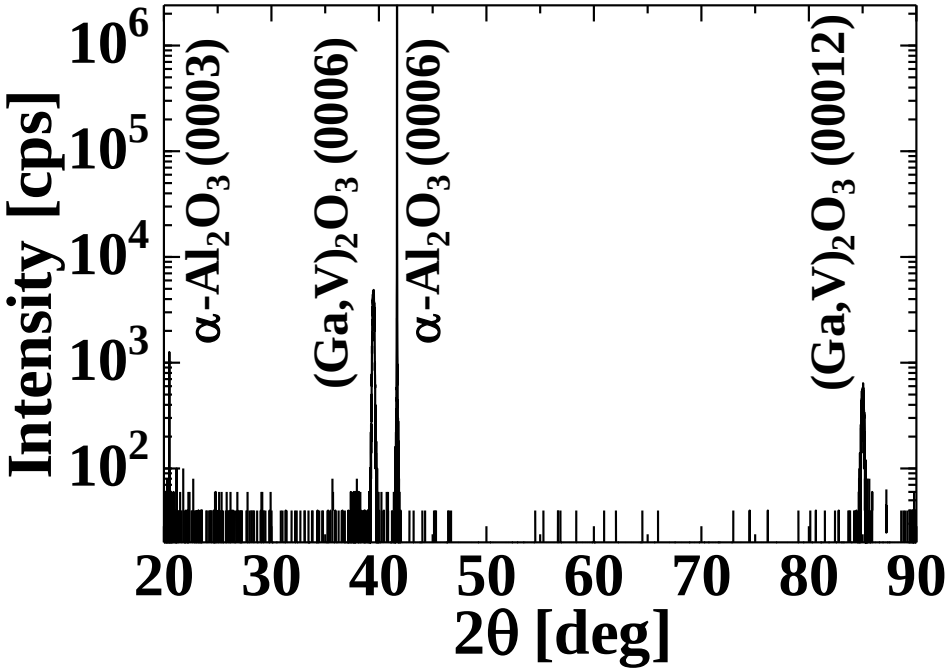


図 4.19　c 面サファイア基板上に作製したα-V_2O_3-α-Ga_2O_3 混晶薄膜の XRD 2θ/θスキャンプロファイル

4.6　まとめ

本章では、コランダム構造をもつ遷移金属酸化物の薄膜成長を試み、α-Fe_2O_3、α-Cr_2O_3、α-V_2O_3、薄膜の作製に至った。その中でも結晶性が高く、α-Ga_2O_3 との混晶化が期待できるのは、α-Fe_2O_3 薄膜であり、ロッキングカーブの半値幅が 40.68 arcsec という c 軸配向性が高い薄膜の作製に成功した。しかしながら、面内方向の XRD 測定では、わずかであるが 30° の回転ドメインが確認され、完全なエピタキシャル薄膜ではなかった。さらに、表面 AFM 測定で RMS 値が 1.26 nm と表面平坦性もあまり高くない。だが、c 軸配向性が非常に高いため、α-Ga_2O_3 との混晶作製においても、混晶薄膜の高い結晶性が期待できる。一方で、α-Cr_2O_3、α-V_2O_3 薄膜は前駆体溶液が超純水に難溶であるため、水を前駆体溶媒とするα-Ga_2O_3 との混晶作製において大きな障壁となる。これらの前駆体はメタノールに可溶であるが、メタノールと水の混合溶媒で作製した場合は薄膜の結晶性が著しく小さくなり、薄膜の結晶成長において不利である。α-Cr_2O_3 は超純水に僅かに溶ける為、その薄膜とα-Ga_2O_3 との混晶薄膜を作製したが、いずれも混晶薄膜の成長速度が 18.13nm/100min と極めて小さかった。α-V_2O_3 は溶媒をメタノールと超純水の混合溶媒として製膜を行ったが、α-V_2O_3 は多結晶であった。しかしα-Ga_2O_3 とα-V_2O_3 混晶薄膜は c 軸配向した薄膜であったが、その半値幅が 3600 arcsec と結晶性が極めて低かった。

これらの結果よりα-Ga_2O_3 との混晶薄膜作製においてα-Fe_2O_3 が適切であり、次章にてα-Ga_2O_3 との混晶薄膜の作製及び、機能エンジニアリングの可能性について言及する。

参考文献

[1] A. H. Cottrell 著, 木村 宏 訳:「コットレルの金属学<上>第 1 版」(アグネ 1969)
[2] C. Kittel 著, 宇野 良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下 次郎 共訳: 「固体物理学入門 (下)第 8 版」(丸善 2005)
[3] R. D. Shannon: Acta. Cryst. **A32** (1976) 751
[4] A. L. Allred: J. Inorg. Nucl. Chem. **17** (1961) 215.
[5] 北田 正弘:「初級金属学(第 1 版)」(アグネ 1978)
[6] 須藤 一, 田村 今男, 西澤 泰二 共著:「金属組織学 」(丸善 1972)
[7] 志村 史夫 監修, 小林 久理眞 著: 「したしむ磁性(第 5 版)」(朝倉書店 2007)
[8] C.-M. Wang, S. Thevuthasan, F. Gao, D. E. McCready, and S. A.Chambers: Thin Solid Films **414** (2002) 31.
[9] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger: Am.Mineral. **51** (1966) 123.
[10]中島 一雄 責任編集: 「エピタキシャル成長のメカニズム(第 3 版)」(共立出版 2005)
[11] S. U. M. Khan and J. Akikusa: J. Phys. Chem. **103** (1999) 7184
[12] S. Mohanty and J.Ghose: J. Phys. Chem. Solidi **53** (1992) 81
[13] L-C. Hsu and Y-Y. Li: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 083113-1
[14] T. Hisatomi, J. Brillet, M. Cornuz, F. L. Formal, N. Tétreault, K. Sivula, and M. Grätzel: Faraday Discuss. **155** (2012) 223
[15] M. Grätzel: Nature **414** (2001) 338
[16] H. Kaneko, Y. Ochiai, K. Shimizu, Y. Hosokawa, N. Gokon, Y. Tamaura: Solar Energy **72** (2002) 377
[17] ASTM G173-03 (2012) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface
[18] T. Hisatomi, F. L. Formal, M. Cornuz, J. Brillet, N. Tétreault, K. Sivula, and M. Grätzel: Ene.&Envi. Science: **4** (2011) 2512
[19] 篠原 大輔: 電子工学修士論文 (2008)
[20] Newnham R E, de Haan Y M: Zeitschrift fuer Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie **117** (1962) 235
[21] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger: Am.Mineral. **51** (1966) 123.
[22] M. Marezio and J. P. Remeika: J. Chem. Phys. **46** (1967) 1862
[23] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo and S. Iwai: Acta Cryst. **B36** (1980) 228

第 5 章

α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜の結晶構造と磁気特性

5.1　はじめに

前章においてコランダム構造をもつ遷移金属酸化物のなかで、α-Fe_2O_3、α-Cr_2O_3 薄膜の c 軸配向した薄膜の作製を行い、α-Ga_2O_3 薄膜と混晶薄膜を作製するうえでα-Fe_2O_3 が最適である事を示した。本章ではα-Ga_2O_3 とα-Fe_2O_3 の混晶薄膜の作製と、その物性評価について記述する。

最初のα-Ga_2O_3 とα-Fe_2O_3 混晶の作製報告は 1960 年にベル研究所の Remeika らによってなされ、Ga_2O_3 と Fe_2O_3 をそれぞれ Bi_2O_3 と B_2O_3 に溶解させ、flux 法によって Fe の混入濃度を 35～70%の範囲で変化させた混晶結晶の作製に成功している[1)]。Ga_2O_3 の熱的最安定相が単斜晶系β-Ga_2O_3 であり、Fe_2O_3 が三方晶系α-Fe_2O_3 であるため、作製された$(Ga,Fe)_2O_3$ 結晶は三方晶系コランダム構造ではなく、斜方晶系、*mm*2 の点群、$Pc2_1n$ の空間群に属する結晶構造を有していた。しかしながら、260 K 以下で強磁性を示し、また常温で圧電性を示すため強磁性と圧電性を同時に示す材料として注目された。この混晶における Fe 濃度と磁化の相関から Fe 濃度の上昇とともに磁化値が上昇しており、磁化値を増大させるためには Fe の混入量を増やすことが重要である事が示された(図 5.1)。それから 6 年後の 1966 年に Remeika らはβ-Ga_2O_3 粉末を 44 kbar (約 4.4 万気圧)、1000 °C の高温・高圧下に晒すことでコランダム構造をもつα-Ga_2O_3 粉末が得られたことを報告し[2)]、翌年の 1967 年には$(Ga,Fe)_2O_3$ バルク結晶を 40kbar、900 °C の高温・高圧下におき、室温まで急冷する事でコランダム構造をもつα-$(Ga,Fe)_2O_3$ バルク結晶が得られる事を報告した[3)]。しかし同時に、斜方晶系$(Ga,Fe)_2O_3$ 結晶がもつ圧電性はα-$(Ga,Fe)_2O_3$ に変化することで消滅する可能性を指摘している。このように結晶合成の初期において Remeika らが果たした役割は大きい。

そして 2000 年代に入って、十倉、有馬らのグループを中心にマルチフェロイック材料としての$(Ga,Fe)_2O_3$ の特性に着目した研究結果が報告され[4),5),6)]、現在も盛んに研究されている。

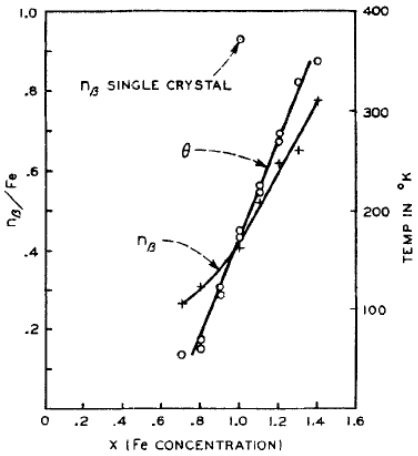


図 5.1 $(Ga,Fe)_2O_3$ バルク結晶における Fe の混入量と 4.2 K における磁化の相関
(θは Curie 点である 260 K)1).

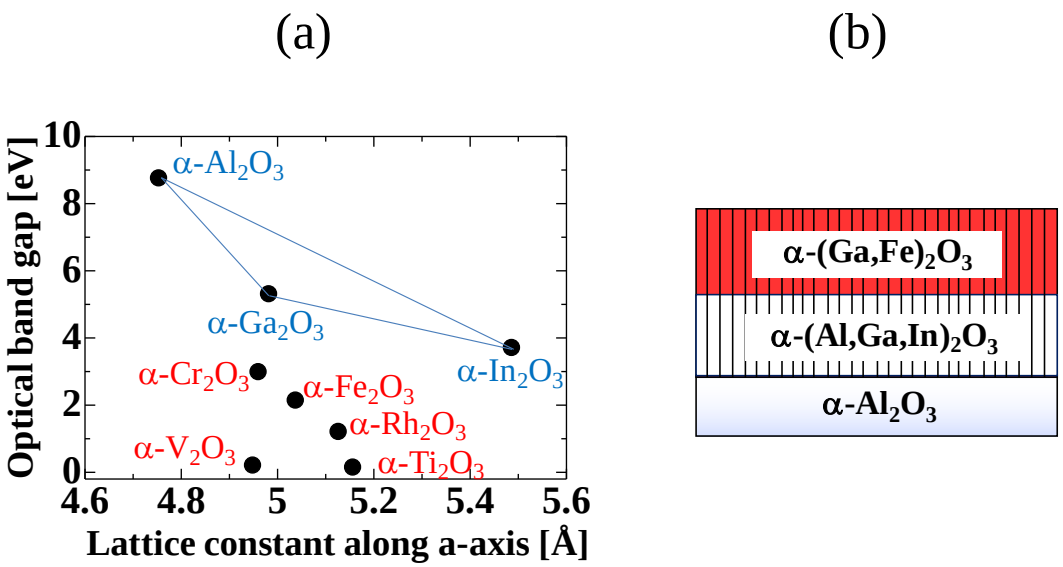


図 5.2 コランダム構造酸化物の a 軸長と光学バンドギャップの関係(a)とサファイア基板上の格子定数差のない積層薄膜の概念図(b).

しかしながら、α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 結晶はバルク以外の報告例が殆ど無く、いくつか報告されていても焼物の混晶やコランダム構造と確認していないものであった[7),8)]。斜方晶系$(Ga,Fe)_2O_3$ と比較すると、コランダム構造をもつα-$(Ga,Fe)_2O_3$ はα-Al_2O_3、α-In_2O_3、α-Cr_2O_3、α-V_2O_3、α-Ti_2O_3、α-Rh_2O_3 との混晶作製が可能であり、またこれらの材料とのドープ、混晶により格子定数を調整できるため、格子定数差のないコランダム構造酸化物との積層構造の作製が可能である(図 5.2)。また、高品質薄膜の報告例が無いことから、これらの物性探索を行うことに大きな意義がある。
今章では第 2 章、第 4 章で報告したα-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3 薄膜作製に関する知見を用いて、c 面サファイア基板上におけるα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜の作製と物性評価について述べる。

5.2 c 面サファイア基板上へのα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の成長

5.2.1 α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の作製条件

ミスト CVD 法により c 面サファイア(α-Al_2O_3)上へのα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜の作製を試みた。作製条件は表 4.1 に準じている。前駆体溶液作製時は正確な混合比にするためにガリウムアセチルアセトナートと鉄アセチルアセトナートを超純水溶媒に溶解させる前の粉末の段階で坪量し、混ぜあわせた。そして混合溶液中の合計モル濃度が 0.05mol/L となるように、鉄アセチルアセトナートのモル比が 0、20、30、40、50、60、70、80、100 %となるようにそれぞれの溶液を作製した。溶媒は超純水に統一し、体積比 1.0%の塩酸原液を加えて完全溶解させた。その溶液を超音波洗浄機にて 90 分間撹拌した。製膜装置は管状炉型ミスト CVD 装置を用い、ガス種として空気を、ガス流量が供給ガス 5.0L/分、希釈ガス 0.5L/分に固定した。成長時間は 50 分とし、成長温度は 500°C とした。c 面サファイア基板は MAHK 社製の両面研磨 2 インチウェハーからダイヤモンドカッターにて切り出し、基板前処理としてアセトン溶媒、エタノール溶媒、超純粋溶媒にてそれぞれ 5 分ずつ超音波洗浄した。

Precursor	Solution	Substrate	Growth Temperature (°C)	Gas	Growth Time (min.)	Flow Rate of Gas (L/min) [Supply, Dilution]
Iron Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3V]$ + Gallium Acetylacetonate $[(C_5H_8O_2)_3Ga]$ Total: 0.05mol/L	Ultra Pure Water + HCl 1.0%	Sapphire (0001)	500	Air	50	[5.0,0.5]

表 5.1　c 面サファイア基板上に作製したα-$(Ga,Fe)_2O_3$薄膜の作製条件

5.2.2 α-$(Ga,Fe)_2O_3$混晶薄膜の構造

作製した薄膜の結晶性及び構造評価を XRD 法により行った。図 5.3 は前駆体溶液中の鉄アセチルアセトナートの仕込み量が 0、20、50、80、100 %の各サンプルでの 2θ = 20-90 °における XRD 2θ/θ 測定結果プロファイルである。全てのプロファイルには c 面サファイア基板のα-Al_2O_3 {0001}面由来のピークと、α-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3 薄膜の{0001}面のピーク、そしてその混晶薄膜のピークが確認できる。また、後述するように作製した混晶薄膜はコランダム構造をもつため、α-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3 0006 ピークの間の位置(2θ = 39.3-40.2 °)に確認できる、各サンプルのピークは全てα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 0006 ピークであり、高角度側で確認できるピークは(2θ = 84.5-86.8 °) 高次のピークである。よって、作製したα-$(Ga,Fe)_2O_3$混晶薄膜は全て c 軸配向しており、c 軸方向にエピタキシャル成長している。

さらに、2θ = 38-42 °の範囲のピークを拡大すると、前駆体溶液中の Fe 濃度が増加するに従って、混晶薄膜のピーク位置がα-Ga_2O_3 0006 からα-Fe_2O_3 0006 へとシフトしている事が確認でき、混晶薄膜中の Fe の混入量を前駆体溶液中の鉄アセチルアセトナートの仕込み量を変えることである程度コントロールできる事が示された。図 5.5 は前駆体容器中の鉄アセチアセトナートの混合比率と、実際に製膜した際のα-$(Ga,Fe)_2O_3$薄膜中のα-Fe_2O_3の混晶比率をプロットしたものである。薄膜中のα-Fe_2O_3の混晶比率は図 5.4 に示した XRD プロファイルにおける各サンプルの 0006 回折ピークの角度より格子長を算出し、Vagard 則から求めた。溶液中の鉄アセチルアセトナートの組成比に対して、薄膜中のα-Fe_2O_3の混晶比率はほぼ線形的に増加しているが、溶液中の混入比率が 80%と 100%では、薄膜中の組成比に大きな違いがある。また、鉄アセチルアセトナートの組成比が 40%と 50%のサンプルでは、薄膜中のα-Fe_2O_3の混入量に大きな違いがなく、正確なα-Fe_2O_3の混晶比のコントロールにはまだ課題がある。

ところで、この混晶薄膜がコランダム構造をもつ事を確認する必要がある。同じ結晶構造をもつ金属同士の合金を作製した際も、核生成を必要としないスピノーダル分解が起き、別の結晶相の析出が起こりうるからである。つまり$(Ga,Fe)_2O_3$混晶薄膜の場合は、斜方晶系$(Ga,Fe)_2O_3$もしくは別の結晶構造をもつ可能性がある。Out-of-plane (面外方向)の XRD 測定では、1 軸方向の結晶面の配向性しか評価できないため、c 軸と垂直、つまり in-plane (面内方向)である m 軸 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 及び

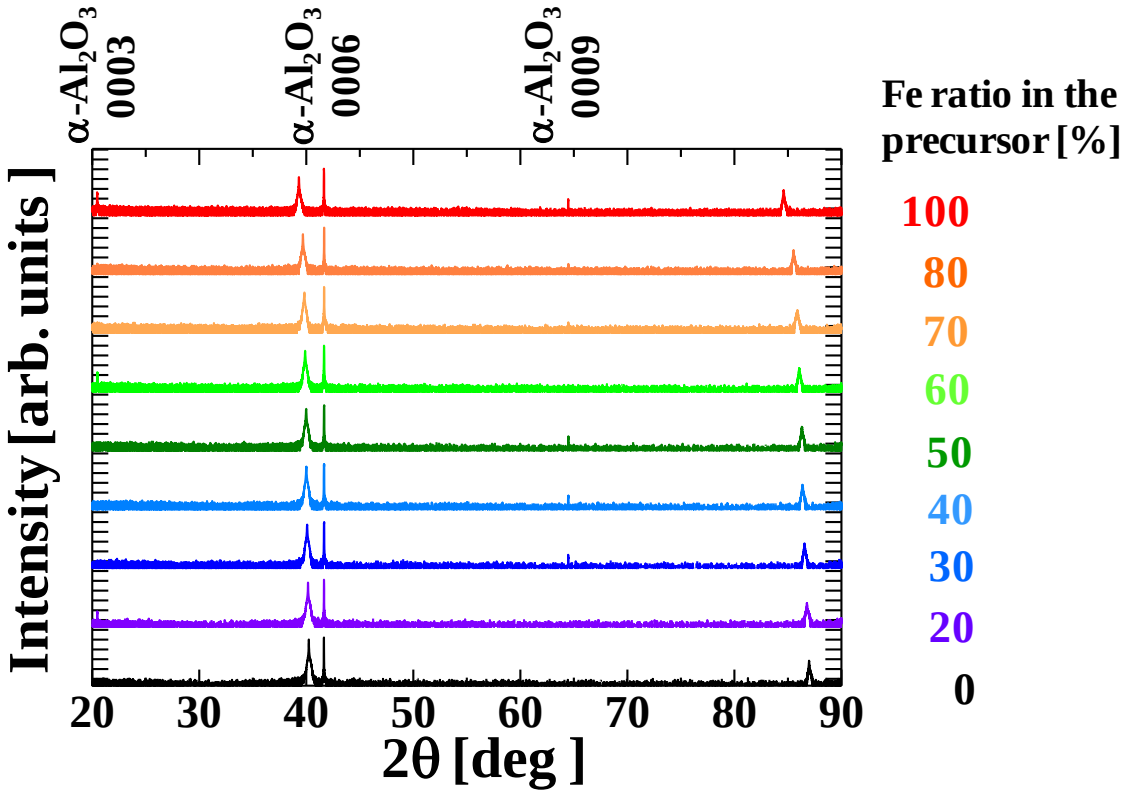


図 5.3 各前駆体容器中の Fe 濃度が異なるα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の XRD プロファイル(ワイドレンジ)

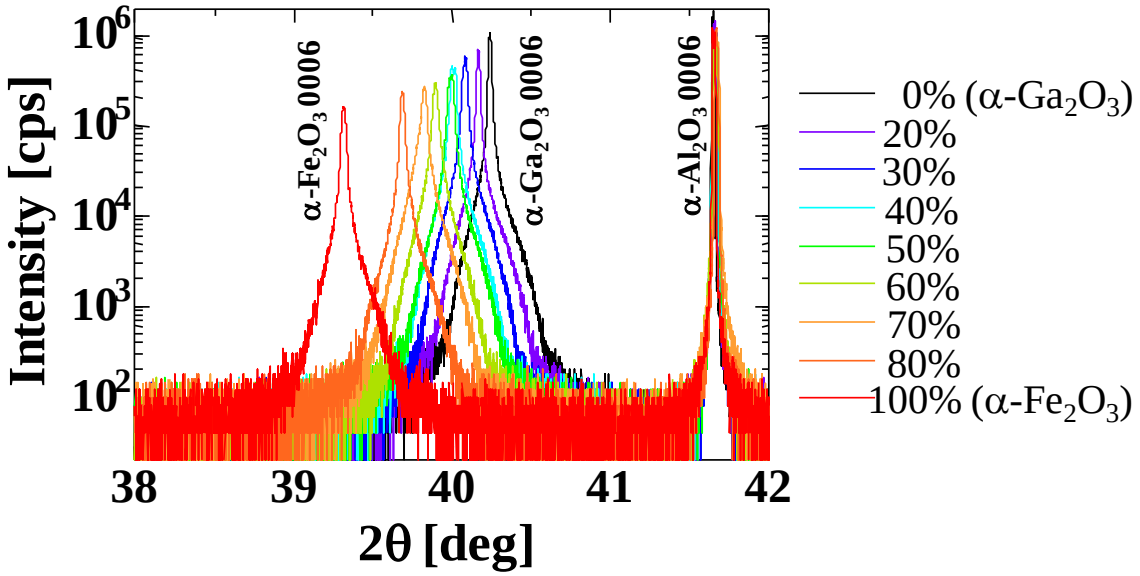


図 5.4 各前駆体容器中の Fe 濃度が異なるα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の XRD プロファイル(ナローレンジ)

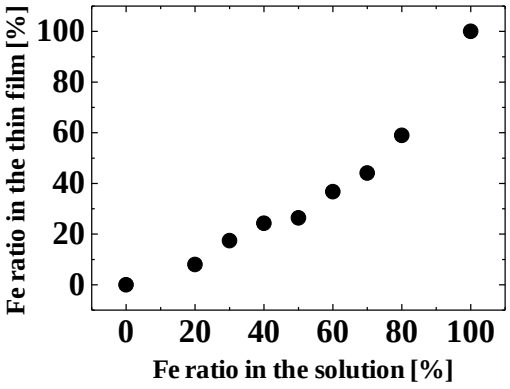


図 5.5 前駆体容器中の鉄アセチルアセトナートの比率と薄膜中の鉄の比率

a 軸 <$\bar{2}$110> での X 線回折測定が必要である。Rigaku 製 ATX-G 装置は in-plane 方向の回折測定が可能なため、同装置を用いて測定を行った。図 5.6 は前駆体溶液中での鉄アセチルアセトナートとの混入量が 50%のサンプルにおける(11$\bar{2}$0)、(30$\bar{3}$0) 面での回折ピーク位置を面内における 2θχ スキャン測定により求め、2θχ軸を固定したまま、c 軸を回転軸とするϕ軸を 360 °回転させたプロファイルである。それぞれの回折面で 60°ごとにピークが出現している。一方、コランダム構造は三方晶系の結晶構造をもつが、1 つの三回回反軸をもつため、隣り合う m 面がちょうど 180 °回転した対称性をもち(図 5.7)、また c 軸を回転軸として 60 °ごとに同じ a 面が現れるため、それぞれの面のピークは 6 回対称で現れる。よって(11$\bar{2}$0)、(30$\bar{3}$0) 面での 6 つの回折ピークはそれぞれコランダム構造の a 面、m 面からの回折ピークを表しており、作製したサンプルは高い確率でコランダム構造をもつ結晶である事が示唆される。しかしながら、さらに確度の高い方法でコランダム構造である事を確認するために、断面 TEM 観察における電子線回折スポットの観察結果について後述する。

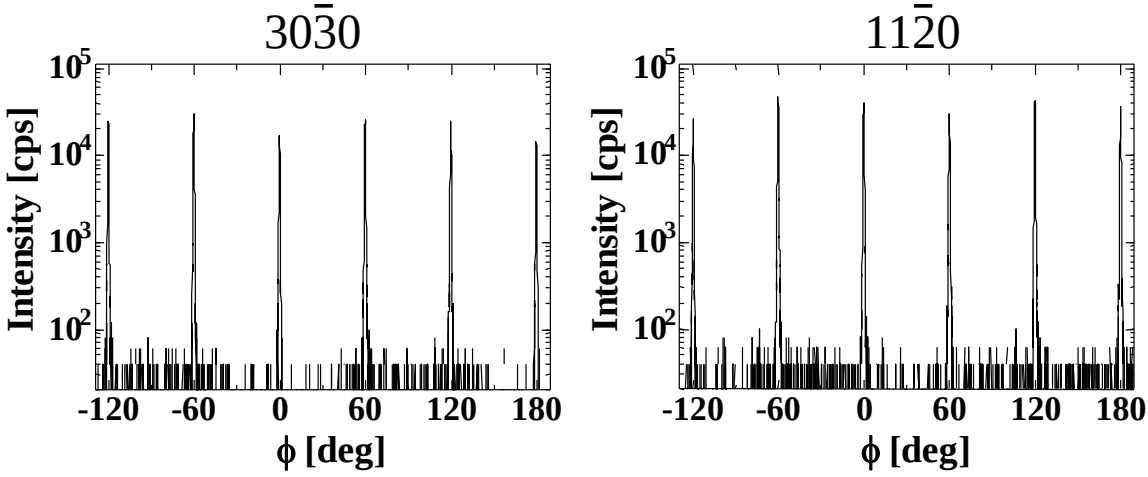


図 5.6 前駆体容器中の鉄アセチルアセトナートの比率が 50%のα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の面内方向 XRD 測定結果

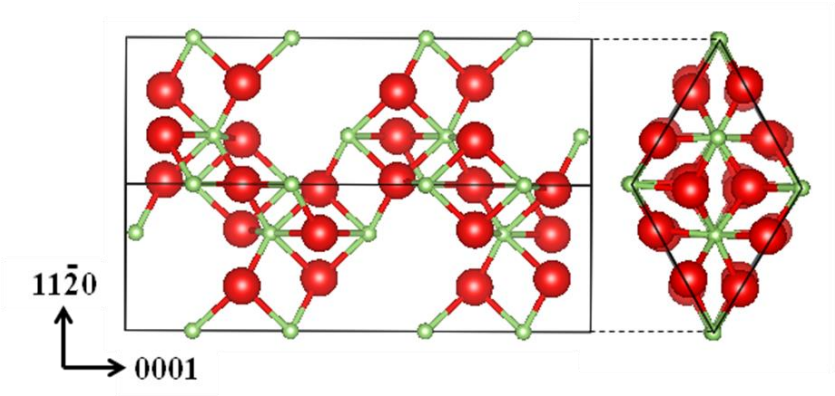


図 5.7　10$\bar{1}$0 方向(左)と 0001 方向(右)から観察したコランダム構造酸化物の結晶

第 2 章、第 4 章で示したように、c 面サファイア基板上に作製したα-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3 薄膜は c 軸方向における XRDωスキャンによるロッキングカーブ測定の半値幅値が 50 arcsec 以下と非常に c 軸配向性が高い薄膜であった。それらの混晶薄膜を作製した場合の c 軸配向性について、作製した全混晶薄膜について同様の測定手法により評価を行った。また、断面 SEM 観察により作製したα-Ga_2O_3 薄膜の膜厚は 0.7 μm、α-Fe_2O_3 薄膜の膜厚は 0.5 μm であり、膜厚に大きな違いがないため半値幅値をそのまま比較した。図 5.8 は各サンプルにおける 0006 ピークでのロッキングカーブ測定の半値幅値と、前駆体溶液中の鉄アセチルアセトナートの混入比をプロットしたものである。各サンプルとも半値幅値は全て 100 arcsec 以下となっており、高い c 軸配向性を有している。また、半値幅値が前駆体溶液中の鉄濃度が 50%のサンプルで最も大きくなるのは、混晶における薄膜の生成自由エネルギーは組成比が半分の時に最大になるためであり、成膜温度が全て 500 °C と一定であるが、混晶成長に必要な熱エネルギーが鉄濃度 50%の時に最大となるため、他混入比のサンプルと比較して結晶の配向に割かれるエネルギーが相対的に低くなったためである。

このように、マクロな測定手法である X 線回折測定では、α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜は高い c 軸配向性を示したが、ミクロ領域における結晶性評価も行う事で、さらに知見を得ることが出来るため、次節にて詳述する。

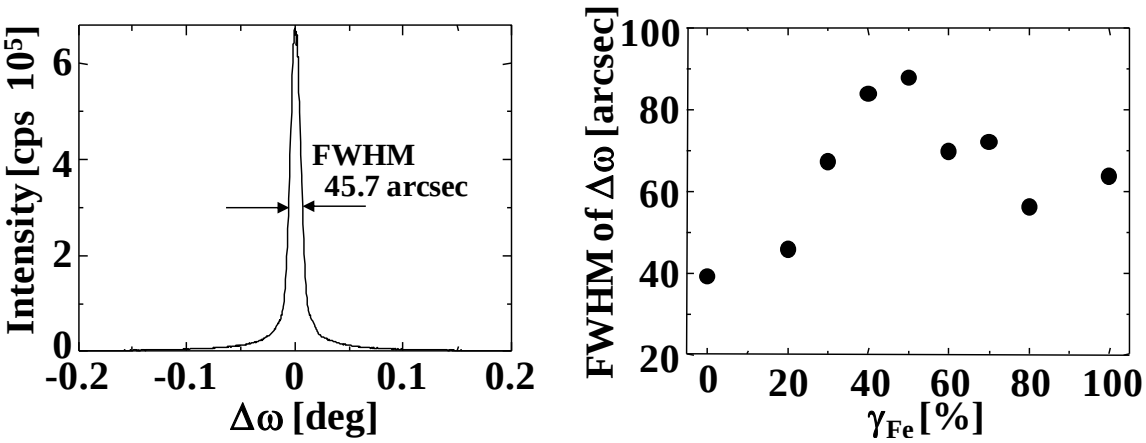


図 5.8 前駆体容器中の鉄アセチルアセトナートの比率が 20%であるα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜のωスキャンプロファイル(左)と各濃度での半値幅値

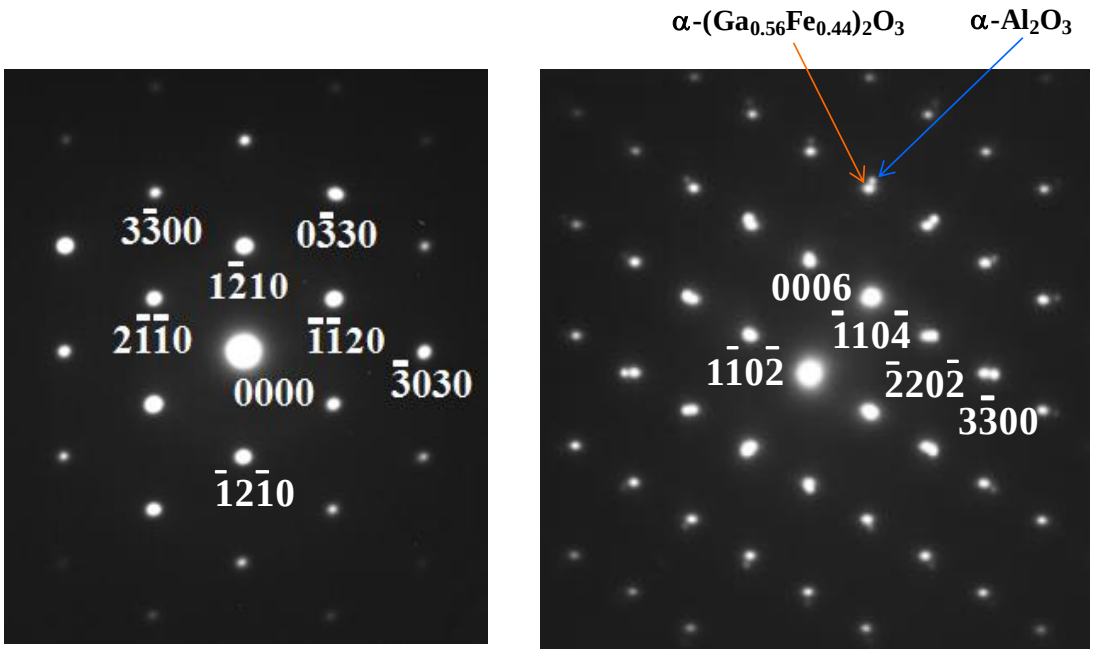


図 5.9　α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜の平面(左)及び晶帯軸[11$\bar{2}$0]の断面 TEM(右)電子線回折像

5.2.3 断面 TEM 観察による微小構造領域観察

α-Ga_2O_3 薄膜の断面 TEM 観察に用いた JEOL 製 JEM-2100F は共用装置であるため、鏡筒内に磁性体を入れる事が出来ない。そこで(株)イオンテクノセンターにて依頼測定を行った。サンプルは前駆体容器中の鉄アセチルアセトナートの比率が 70%、実際の鉄の混入比が 44%のサンプル α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ を用いた。TEM 試料作製に平面及び断面観察用に加工していただいた。

図 5.9 はα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ の平面とα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面の電子線回折像である。それぞれの電子線の晶帯軸を[0001]、[11$\bar{2}$0]として観察を行った。α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 平面の電子回折像は、三方晶系コランダム構造に起因する菱型の単位格子が 120 °ごとに現れている。例えば$\bar{1}\bar{1}$20、$\bar{1}2\bar{1}$0、$2\bar{1}\bar{1}$0 の 3 つのスポットは全て等価な面からの回折である。このようにして輝点を中心に正六角形の頂点に位置する回折スポットが確認される[9)]。また、α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面の電子線回折像では、α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ とα-Al_2O_3 の両方のスポットが確認された。α-Al_2O_3 の格子長は a 軸、c 軸ともにα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ よりも小さいため、中央の輝線から外側の高次回折スポットにかけて、α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ のそれぞれの回折スポットの外側にα-Al_2O_3 の回折スポットが現れており、α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 製膜がα-Al_2O_3 と同じコランダム構造を有している可能性が高い事が示唆される。前節で示した面内方向の X 線回折測定の結果から、コランダム構造に由来する 6 つのピークがϕスキャンにより得られ、今節の電子線回折像の結果と合わせて、α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の結晶構造はは高い確度でコランダム構造である。

図 5.9 で示したα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面の実像を図 5.10 に示す。薄膜及び基板において c 軸と斜め方向の結晶格子がはっきりと確認できるが、これは晶帯軸が[11$\bar{2}$0]の場合はこの面が強調されて観察されるためである。α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面に白と黒のコントラストが確認

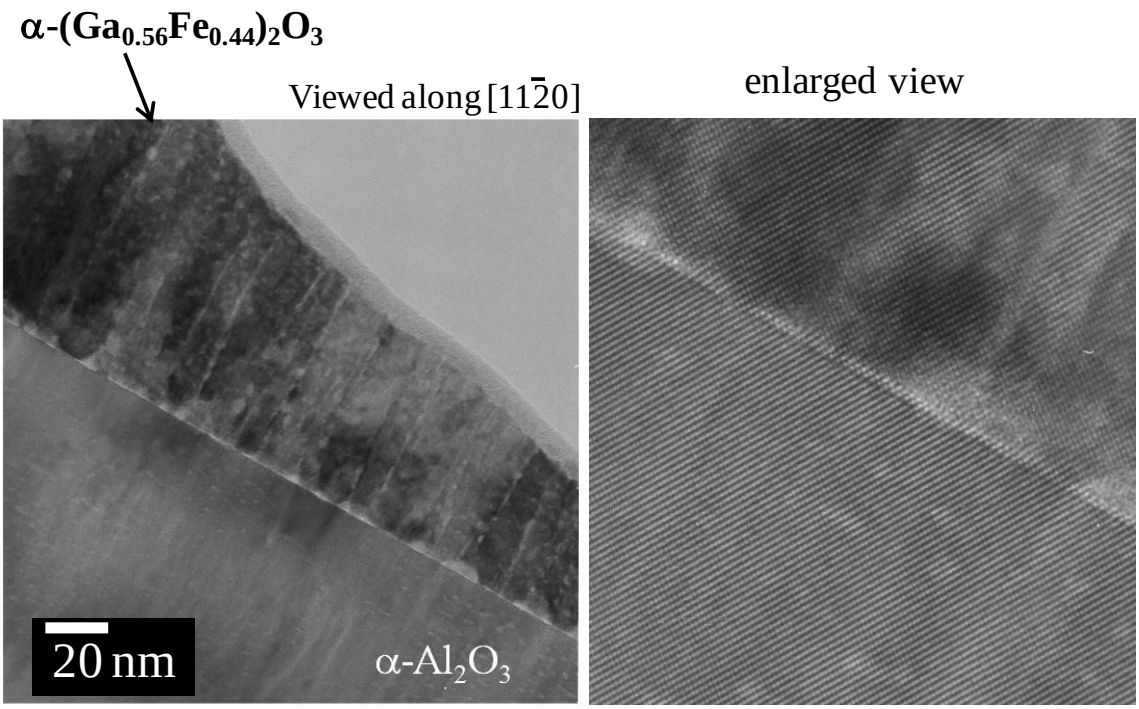


図 5.10 晶帯軸を[11$\bar{2}$0]とした α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面の断面 TEM 像と、その拡大像(右)

されるが、これはα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 双方が面内圧縮及び引張応力をうけているため、歪み場により黒いコントラストが出現しているためである。また、白いコントラストは右側の拡大像から転位線のようであるが、その転位線がα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜内に 20 nm 前後の周期で確認できる。α-$(Ga,Fe)_2O_3$ とα-Al_2O_3 の格子不整合度は、Fe の組成比に依存するが、a 軸で 4.8-5.9 %、c 軸で 3.4-6.0 %あり大きい。この大きなミスマッチを軽減するために、転位が混入しているものと思われる。しかしながら、α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面の拡大像では薄膜と基板の結晶格子がつながっており、良好な界面を形成している事が示される。

図 5.11 は低倍率でのα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面の暗視野像と、α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ の平面 TEM 像である。c 面サファイア基板上のα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜が柱状の結晶の集合体を形成しているようであり、柱の直径は 100 nm ほどである。また右側の表面 TEM 像からも直径 100 nm ほどの角張った構造体が多く見受けられ、柱の直径とほぼ同じ大きさである。これはα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜が柱状節理のようにコラム状に成長している可能性を示している。α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ の c 軸方向の半値幅値が非常に小さい理由は、コラムの中の c 面の配向性が高いためであり、基板とのミスマッチは貫通転位もしくは、柱と柱の間が粒界になっている可能性がある。

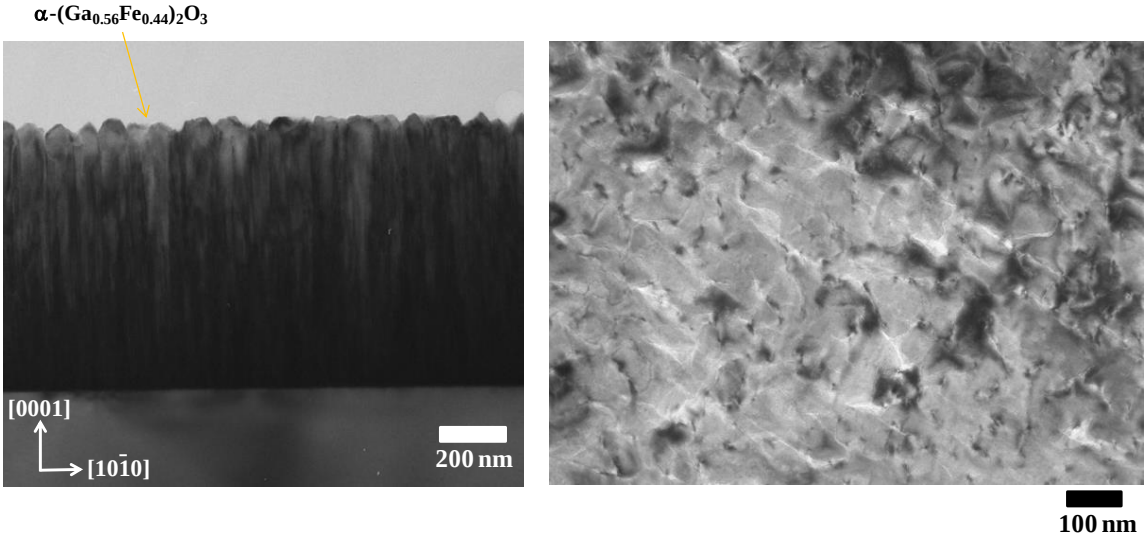


図 5.11 晶帯軸を[11$\bar{2}$0]とした α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面の暗視野像と、晶帯軸を[0001]にしたα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜の平面 TEM 像(右)

5.2.4 TEM-EDX 測定による組成マッピング

常磁性体であるα-Ga_2O_3 と弱強磁性体であるα-Fe_2O_3 の混晶では、SEM-EDX 等で観察出来ないほど微小な領域での組成の揺れや、全く違う組成をもつ強磁性金属間化合物が出現する可能性がある。磁性半導体研究においても強磁性を示す金属間化合物が磁化発現の原因として捉えられる可能性について第 1 章で述べた。α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜も、マクロな構造評価手法である XRD 測定や、ミクロな構造評価手法である TEM 観察ではコランダム以外の結晶構造をもつ結晶相や目立った金属間化合物を検知出来なかった。しかしながら、微小領域における組成のゆれや Fe 原子の凝集の有無を調べたうえで、磁化発現の原因となる相の存在を否定してから、磁化測定を行うことが望ましい。そこで、TEM-EDX 法により、α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$/α-$Al_2O_3$ 界面及びα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 平面における酸素、鉄、ガリウム、アルミニウムの組成分析を行った。測定箇所は断面 11 箇所、平面 10 箇所によって行い、また倍率も 20K-1000K まで変化させて膜内での組成均一性について調べた。

図 5.12 に平面及び断面における組成マッピング結果を示す。平面のマッピング結果では Al が多く確認されるが、これはα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜の下のサファイア基板からのピークである。 断面、平面の測定結果ともに Ga と Fe が均質に分布しておりα-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜はα-Ga_2O_3 とα-Fe_2O_3 が均質に固溶した混晶である事が示される。また、全ての測定箇所において同様の均質性が示された。

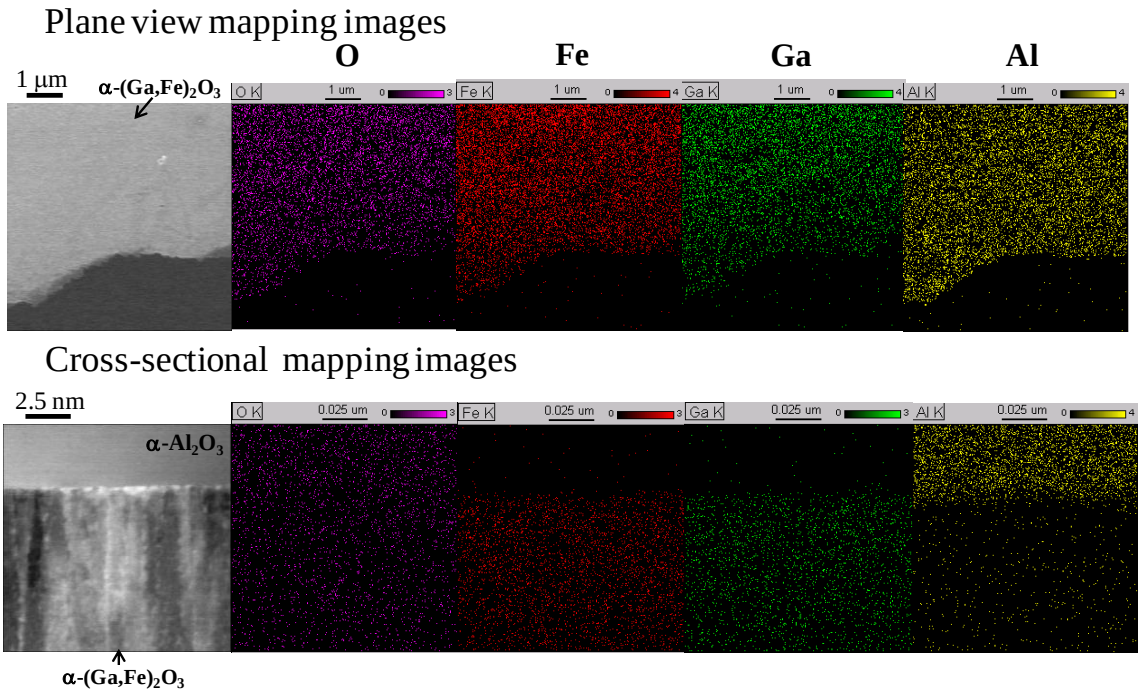


図 5.12　α-$(Ga_{0.56}Fe_{0.44})_2O_3$ 薄膜の平面(上)及び断面(下)の微小領域における TEM-EDX 組成マッピング

5.2.5 α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の光学測定

α-Fe_2O_3 の光学バンドギャップ値は 2.2 eV であり、α-Ga_2O_3 の光学バンドギャップ値は 5.3 eV であるため、混晶である α-$(Ga,Fe)_2O_3$ において光学バンドギャップの変調が予想されるため、分光透過率測定装置を用いて、波長 190～900 nm の範囲で各サンプルの透過率測定を行った。その結果を図 5.13 に示す。Fe 濃度の増加に伴い、光学バンドギャップ値がα-Ga_2O_3 の値からα-Fe_2O_3 の値へと変化している。しかしながら、伝導帯が 4s、4p 軌道で構成されるα-Ga_2O_3 と分裂した 3d 軌道で構成されるα-Fe_2O_3 が、混晶によって伝導帯及び価電子帯がどのように混成されるか議論する必要がある。

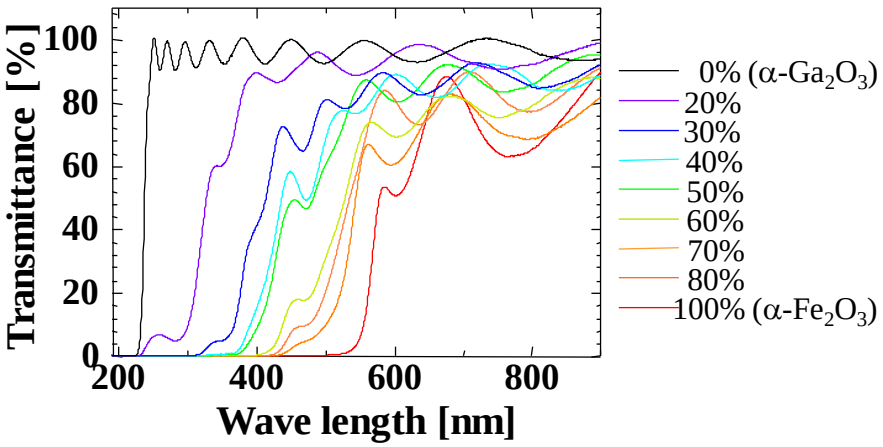


図 5.13 前駆体容器中の鉄アセチルアセトナートの比率が異なるα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の分光透過率測定スペクトル

5.3　α-(Ga,Fe)$_2$O$_3$ 混晶薄膜の磁気特性

5.3.1 磁気モーメントの温度依存性と磁場依存性

α-(Ga,Fe)$_2$O$_3$ 混晶薄膜の構造評価から、作製した薄膜は高い結晶性と膜内におけるガリウム、鉄、酸素の組成均一性が高い薄膜であった。これらの結果から、測定感度が非常に高い超伝導量子干渉計 (superconducting quantum interference device: SQUID)での磁化測定においても、金属間化合物や析出した磁性相ではない、薄膜本来の物性を示す可能性が高いと考え測定を行った。サンプルは薄膜中の鉄の比率が 24、44、58、100%のものを用い、測定用のストローに入るサイズで、かつ正方形に近い形に加工し、ストロー内のサンプルの向き変えることで面内と面直方向の測定を行った。測定は磁気モーメントの磁場依存性及び温度依存性をプログラミングを用いて行った。

まず、α-(Ga,Fe)$_2$O$_3$ 混晶薄膜の中で鉄の比率が 58%と最も高いサンプルの面内方向における磁気モーメントの磁場依存性及び温度依存性測定結果を図 5.14 に示す。どちらのグラフも、サファイア基板の反磁性成分は、サファイア基板のみを測定し体積あたりの反磁性モーメントを算出する事で除いている。また、温度依存性測定は、最初に 110K→5K まで零磁場でサンプルを冷やし(Zero Field Cooling)、5K になってから 1000 Oe の磁場を印加し、温度を 5K→380K→5K と磁場を加えながら変化させて(Field Cooling)、その間磁気モーメント値を測定した。

110、300 K における磁場依存性測定結果では、どちらの温度でもヒステリシスを描いており、α-(Ga$_{0.42}$Fe$_{0.58}$)$_2$O$_3$ 薄膜は強磁性またはフェリ磁性を示す物質である事が示される。しかしながら、その磁気モーメント値は 1T において、Fe^{3+}のスピンによる有効磁子数 p_{eff} = 5.916 の 100 分の 1 ほどであり、Fe^{3+}のスピンのフルモーメント値から比べてかなり小さい。Fe^{3+}が強磁性的な相互作用を長距離に及ぼしあっていればフルモーメント値が出るが、100 分の 1 の値であることは、単純に考えて強磁性秩序を保っているドメインの体積が 100 分の 1 になっている事が考えられる。

その他の理由とあわせてして、以下の 3 つが考えられる。

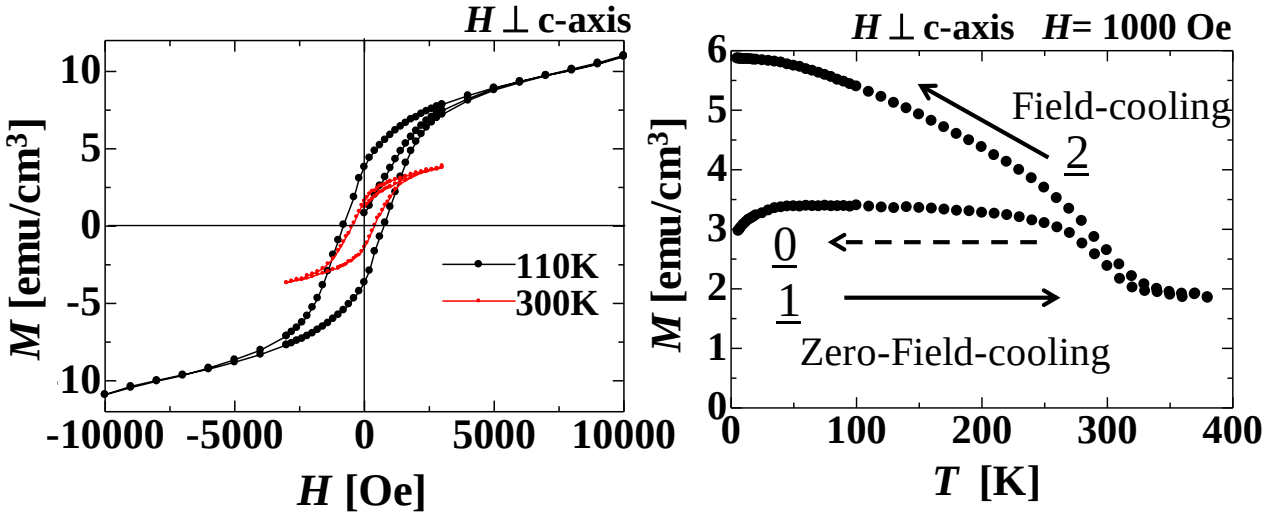


図 5.14　α-(Ga$_{0.42}$Fe$_{0.58}$)$_2$O$_3$ 薄膜の磁気モーメントの磁場依存性(左)と温度依存性(右)

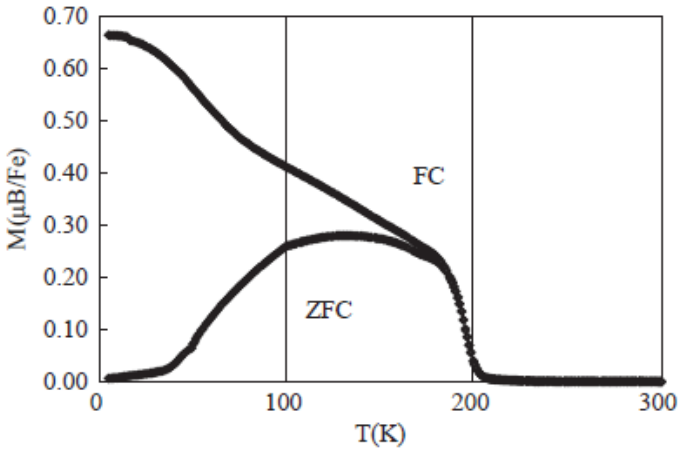


図 5.15　1T の強磁場下における斜方晶系$(Ga_{0.5}Fe_{0.5})_2O_3$の c 軸方向での磁気モーメントの温度依存性 [5)]

1. 磁化発現機構が XRD 測定や TEM 観察で捉えきれなかった磁性析出物、または微小な金属間化合物、スピノーダル分解によって生まれたコランダム構造以外の結晶構造をもつ結晶によるものである

2. 磁化発現機構自体はα-Ga_2O_3の 4s、4p 電子とα-Fe_2O_3の d 電子によるものであるが、α-Ga_2O_3がバンド絶縁体に近い電子キャリア密度であるため、局在スピンとキャリアの相互作用が働いているドメインがサンプル内の僅かな箇所だけである。つまり強磁性的な相互作用をもつ秩序が小さく、そのドメインの体積が、本来の 100 分の 1 の値である。

3.α-$(Ga_{0.42}Fe_{0.58})_2O_3$の磁化発現機構が$\alpha$-$Fe_2O_3$の磁化発現機構である Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用によりもたらされた寄生磁性である。

3 に関して、FZ 法で作製した斜方晶系$(Ga_{0.5}Fe_{0.5})_2O_3$混晶が、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用により寄生磁性を発現する事が報告されており [5)]、磁気モーメントの温度依存性を示す曲線も、似た形状を示している(図 5.15)。よって、コランダム構造α-$(Ga_{0.42}Fe_{0.58})_2O_3$においても結晶の対称性($Ga^{3+}$と Fe^{3+}の配置等)からその可能性を議論する必要がある。Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用については第 1 章で概要を述べたが、スピンによる結晶の反転対称性の破れを起こす必要があり、α-$(Ga_{0.42}Fe_{0.58})_2O_3$では近似的に Ga:Fe = 1:1 とする。そうすると図 5.16 に示すコランダム構造の単位格子において、Ga^{3+}と Fe^{3+}が置換固溶する副格子を(2、1、3、4)とする。この副格子への Ga^{3+}と Fe^{3+}の入り方は、コランダム構造の対称性を考慮に入れると、以下の 3 つとなる。

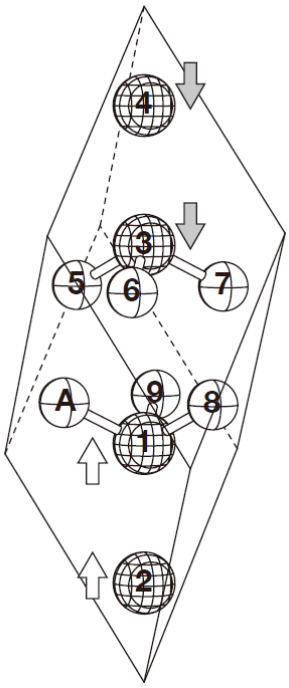


図 5.16　コランダム構造の単位格子における金属の副格子

(2、1、3、4)　=　(Ga^{3+}、Ga^{3+}、Fe^{3+}、Fe^{3+})
(Ga^{3+}、Fe^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+})
(Ga^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}、Fe^{3+})

この 3 つのうち、(Ga^{3+}、Fe^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+})の Fe^{3+}、Fe^{3+}が強磁性オーダーしている場合と反強磁性オーダーしている場合で結晶がもつエネルギーとバンド構造を、大阪大学工学研究科の舩島洋紀博士に計算して頂いた。計算手法は第一原理計算手法の一つである FLAPW(full-potential liniarized augmented plane wave method)法であり、分子軌道法の一つである線形一次結合 LCAO (linear combination of atomic orbitals)法が少ない原子間の計算を精密に行う事に対し、結晶などの周期構造を計算する際に用いられる手法である。似たような手法に擬ポテンシャル法があるが、これは外殻の結合軌道、反結合軌道を担う電子以外の内殻の電子の準位は無視するが、FLAPW 法は内殻の電子の準位も加えるため、計算に時間はかかるが最も精度が高い手法である。
計算結果を図 5.17 に示す。反強磁性オーダーしている場合のエネルギーは-13725 Ry、強磁性オーダーしている場合のエネルギーは-13618 Ry で、反強磁性オーダーしている方が 107Ry (約 1.4 keV)ほどエネルギーが低く、安定であった。よって、この計算結果からα-$(Ga_{0.42}Fe_{0.58})_2O_3$ の Fe^{3+}は反強磁性オーダーしており、反強磁性オーダーをもとにした寄生磁性によって磁化が発現している可能性が高いが、コランダム構造の副格子での Ga^{3+}と Fe^{3+}のイオンの並びが(Ga^{3+}、Ga^{3+}、Fe^{3+}、Fe^{3+})、(Ga^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}、Fe^{3+})の場合も議論する必要がある。

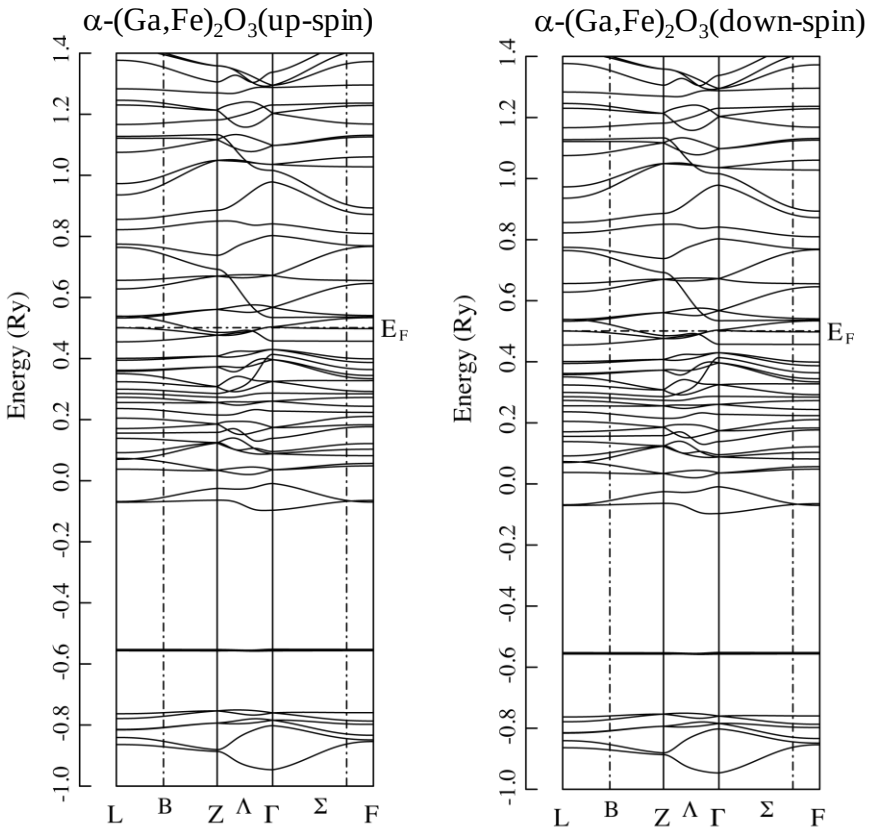


図 5.17　FLAPW 法による$\alpha(Ga,Fe)_2O_3$のバンド計算結果

また、α-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3の伝導帯において、どの軌道の電子が最も構成に寄与しているのかを計算した。図 5.18、5.19 は、α-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3の状態密度計算結果である。α-Ga_2O_3の伝導帯は Ga の 4s、4p 軌道と、O の 2p 軌道が混成しており、有意な有効質量をもつ伝導帯を形成している事が示されている。一方、α-Fe_2O_3の伝導帯は Fe の 3d 電子の縮退が解けたことで出来た軌道と O の 2p 軌道が混成しており、伝導帯は不連続なバンドを形成している。よって、α-Ga_2O_3は半導体として有意な有効質量をもつ可能性があり、α-Ga_2O_3へのドープによるキャリア密度の制御によって、$\alpha(Ga,Fe)_2O_3$の磁性をコントロールできる可能性もある。

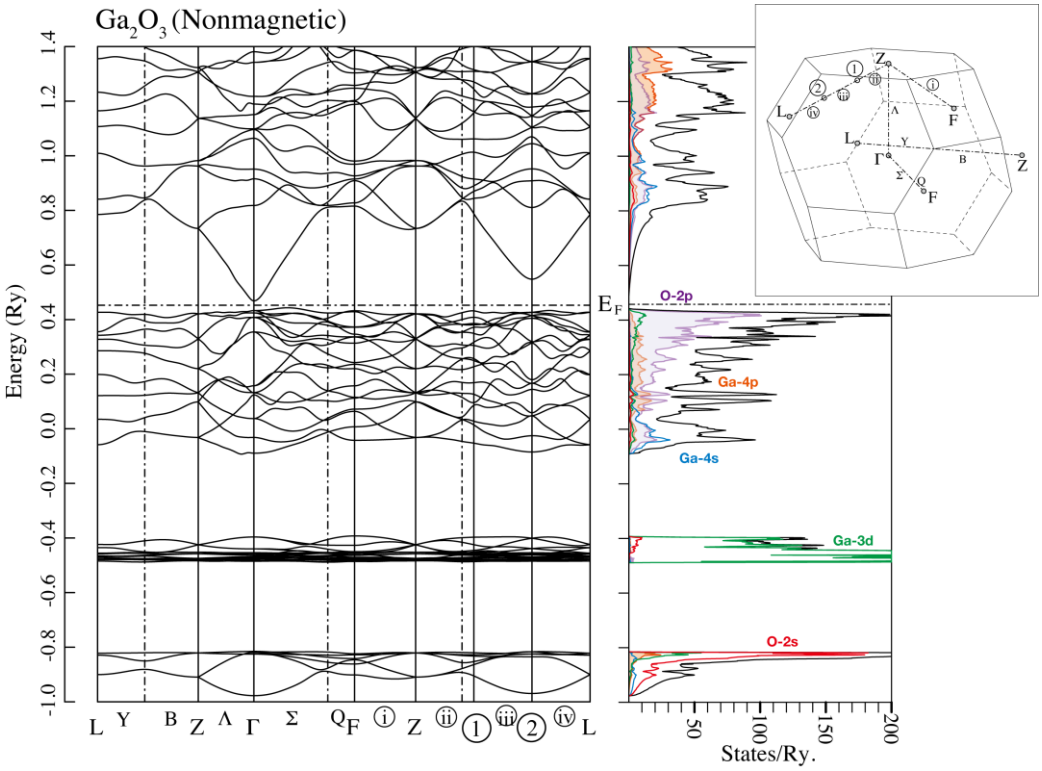


図 5.18　FLAPW 法によるα-Ga_2O_3 のバンド計算

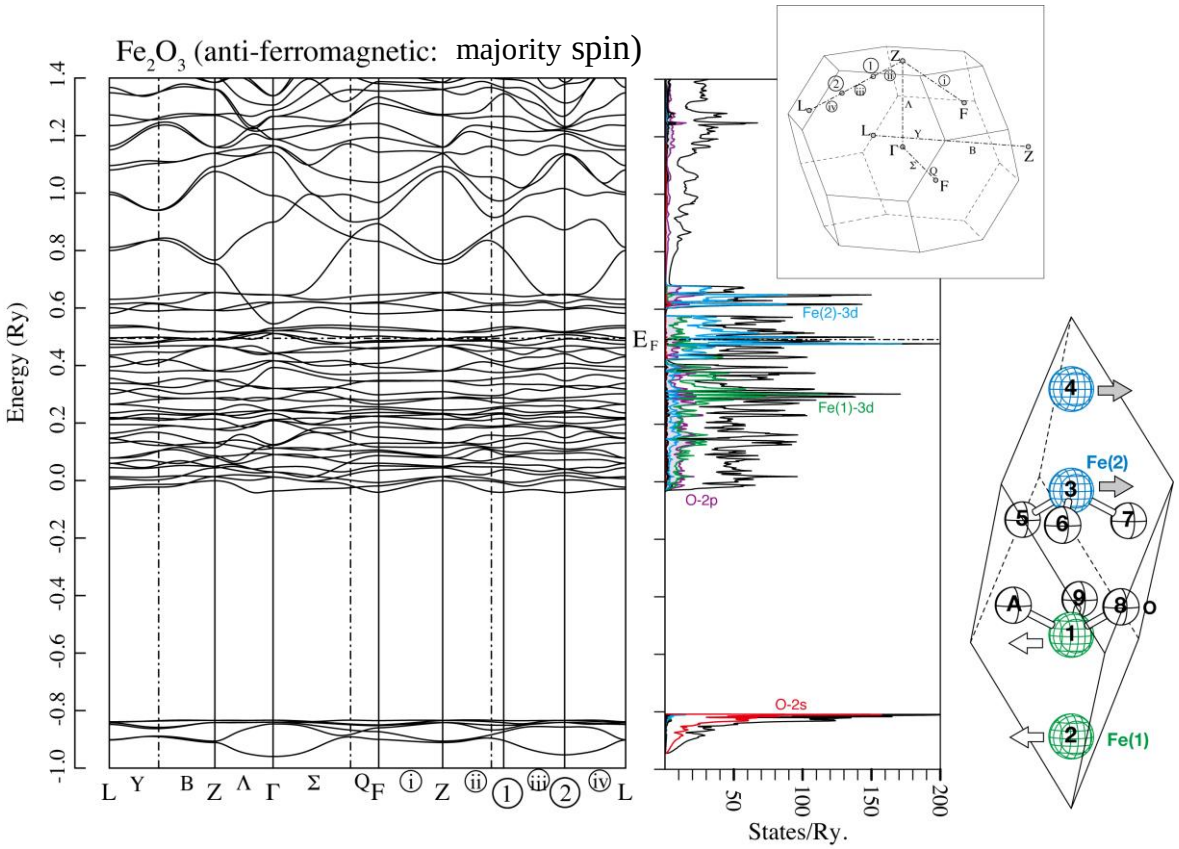


図 5.19　FLAPW 法によるα-Fe_2O_3 のバンド計算

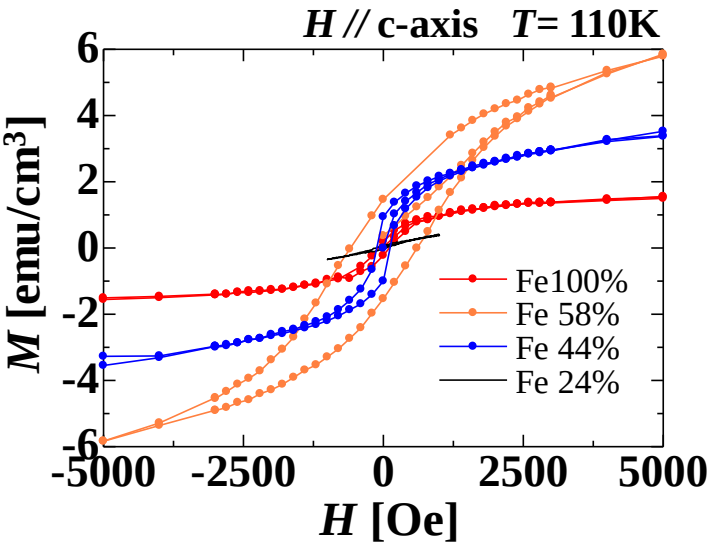


図 5.20　110K における各 Fe 濃度でのα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜の磁気モーメントの磁場依存性

5.3.2 磁気モーメントの Fe 濃度依存性

α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜の磁化発現機構は Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用による寄生磁性である可能性が高いが、薄膜中の鉄濃度が低下する事で、磁気モーメント値と保磁力がどのように変化するかを測定した。測定は 110 K において、薄膜の面直方向の磁気モーメント値の磁場強度依存性を測定した。

図 5.20 に各鉄濃度サンプルでの磁気モーメント値の磁場強度依存性を示す。Fe = 24、44、100 では保磁力に大きな違いはなかったが、Fe = 58%では、保磁力がそれらのサンプルの 6 倍の値を示していた。さらに、Fe 濃度の増加に伴い 5000 Oe における磁気モーメント値も上昇するが、Fe = 58%においてα-Fe_2O_3 の値の 6 倍の磁気モーメント値を示す。110 K においてα-Fe_2O_3 は反強磁性体であるため、磁気モーメント値が小さいが、α-$(Ga,Fe)_2O_3$ が何かしらの磁化発現機構がはたらき、α-Fe_2O_3 とは異なった寄生磁性の発現機構を示している可能性が高い。

5.4　まとめ

c 面サファイア基板上に作製したα-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3 の混晶薄膜であるα-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜は,、膜中の鉄比率をコントロールできるだけでなく、c 軸方向のロッキングカーブの半値幅が全濃度域で 100 arcsec 以下と非常に c 軸配向性が高い薄膜であった。さらに XRD in-plane 測定と断面及び平面 TEM の電子線回折スポットから、α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 薄膜はコランダム構造をもつ結晶である事が示された。また、TEM-EDX による組成マッピング測定により Ga と Fe が均質に分布した薄膜である事がわかり、構造評価測定からは金属間化合物や金属の凝集、コランダム以外の異相は見つからなかった。

そして高品質 α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 混晶薄膜が 300K において強磁性を発現した。さらに TEM-EDX 測定の結果から、金属間化合物の析出や濃度の偏りが無い結晶である事から、磁性析出物による磁化の発現では無い可能性が高い。しかしながら、その磁気モーメント値は Fe^{3+}のフルモーメントの 100 分の 1 と非常に小さく、その理由として磁化発現機構が Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用によるものと推察されるが、さらなる検討が必要である。

参考文献

[1] J. P. Remeika: J. Appl. Phys. **31** (1960) S263
[2] J. P. Remeika and M. Marezio: Appl. Phys. Lett. **8** (1967) 87
[3] M. Marezio and J. P. Remeika: J. Chem. Phys. **46** (1967) 1862
[4] Y. Ogawa, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, T. Arima, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 047401-1
[5] Y. Kaneko, T. Arima, J. P. He, R. Kumai, Y. Tokura: J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 555-556
[6] T. Arima, J. H. Jung, M. Matsubara, M. Kubota, J. P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1419
[7] J. M. G. Amores, V. S. Escribano, G. Busca, E. F. Lopez, and M.Saidi: J. Mater. Chem. **11** (2001) 3234.
[8] S. Music, S. Popovic, and M. Ristic: J. Mater. Sci. **24** (1989) 2722.
[9] W. E. Lee and K. P. D. Lagerlof: J. Electron Microscopy Techniq. **2** (1985) 247

第 6 章　結論

6.1　本研究で得られた結果

1. 従来のバンドギャップエンジニアリングを主目的とした混晶系に対して、典型金属酸化物と遷移金属酸化物にまたがる混晶の作製が可能なコランダム構造酸化物による混晶系を提案し、その作製可能性を示し、実際に混晶の作製とバンドエンジニアリングと物性の付加という機能エンジニアリングが可能である事を示した。
2. c 面サファイア基板上へのコランダム構造α-Ga_2O_3 ヘテロエピにおいて格子定数ミスマッチが 4.58%と大きいにも関わらず X 線ωスキャンロッキングカーブ半値幅が 100 秒以下と結晶性が優れている理由について TEM 観察から考察し、サファイア(α-Al_2O_3) 21 層：α-Ga_2O_3 20 層ごとに Ga すべり面が生じて整合するというドメイン整合エピタキシの機構を見出した。
3. サファイア基板上にコランダム構造α-In_2O_3 が成長することを実証し、すべてコランダム構造をもつ(α-Al_2O_3)-(α-Ga_2O_3)-(α-In_2O_3)混晶系のバンドギャップエンジニアリングを提唱し、混晶化を一部実証した。
4. コランダム構造をもつ上記半導体に対して、コランダム構造遷移金属酸化物α-Fe_2O_3、α-Cr_2O_3、α-V_2O_3 等を混晶化して新機能を創成するという機能エンジニアリングという概念を提唱した。
5. 機能エンジアリングの例として半導体であるα-Ga_2O_3 と弱強磁性体であるα-Fe_2O_3 の混晶作製を試み、全組成にわたって X 線ロッキングカーブ半値幅 100 秒以下の高品質混晶を実証した。さらに 110K において強磁性の発現を得た。
6. 上記混晶に対して混晶組成の最適化により室温において強磁性を示す半導体の作製に成功した。またその起源に関して Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用が考察を加えた。
従来の希薄磁性半導体に対する機能エンジニアリングの優位性を明確にし、
今後のスピントロニクスの進展への新しい道を示した。

6.2　今後の展望

1. 面内方向のα-Ga_2O_3 の結晶性を向上させる事で刃状転位密度を大幅に減らす必要がある。具体的にはα-Al_2O_3-を低温 buffre 層にして基板との格子定数差を緩和する。
2. (α-Al_2O_3)-(α-Ga_2O_3)-(α-In_2O_3)混晶系において、結晶性が高い(α-Ga_2O_3)-(α-In_2O_3)混晶を作製する必要がある。さらに、(α-Ga_2O_3)-(α-In_2O_3)混晶、またはα-Ga_2O_3 を走行層とし、(α-Al_2O_3)-(α-Ga_2O_3)またはα-Al_2O_3 を障壁層とする積層構造を作製し、2 次元電子ガス作製の可能性について探る。
3. α-$(Ga,Fe)_2O_3$ の磁気モーメント値が、非常に小さいため、キャリア密度の向上等で磁気モーメント値の増大を図る。
4. α-$(Ga,Fe)_2O_3$ 以外の組み合わせによる物性探索を行い、コランダム構造酸化物の応用可能性について研究を進める。

研究業績リスト

本人授与賞

(1) 第 31 回 応用物理学会講演奨励賞
「新規強磁性半導体 alpha-$(GaFe)_2O_3$ 薄膜の磁気特性評価及び断面 TEM 観察」
第 32 回 春季応用物理学会　早稲田大学　2012 年 3 月 15 日

(2) 第 31 回 EMS 賞
「A new alloy system based on corundum structured oxides」
第 31 回電子材料シンポジウム　ラフォーレ修善寺　2012 年 7 月 13 日

(3) Award for Encouragement of Research in Thin Films
「Strain relaxation at the interface resulting in high-quality α-Ga_2O_3 layers on sapphire substrates」
15th International Conference of Thin Films　京都テルサ　2011 年 11 月 13 日

(4) 分科会発表奨励賞
「ミスト CVD 法による酸化物半導体薄膜の作製」
応用物理学会 結晶工学分科会 2009 年末講演会　学習院大学　2009 年 12 月 11 日

(5) 学生優秀講演賞
「ミスト CVD 法による酸化物半導体薄膜の成長とその物性評価」
日本材料学会 半導体エレクトロニクス部門委員会 平成 21 年度第 1 回研究会
大阪工業大学　2009 年 12 月 19 日

(6) 平成 21 年度 VBL 若手研究助成報告会　奨励賞
「Fe_3O_4 をベースとする高品質 MTJ 素子の作製」
平成 21 年度 VBL 若手研究助成報告会　京都大学　2010 年 7 月 2 日

(7) 平成 22 年度 VBL 若手研究助成報告会　学生賞
「機能性コランダム型構造酸化物半導体の応用研究」
平成 22 年度 VBL 若手研究助成報告会　京都大学　2011 年 7 月 22 日

本人招待講演

(1) 金子健太郎、伊藤大師、赤岩和明、鈴木規央、藤田静雄
「コランダム型構造酸化物の作製と磁気特性」
2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、 早稲田大学、
(2012 年 3 月 15 日-18 日) 16a-E4-1.

(2) **Kentaro Kaneko** and Shizuo Fujita
「A new alloy system based on corundum structured oxides」
Electronic Materials Meeting 2012 Lodge Konishi, Yamanashi, Japan
(August 9 -10, 2012)

学術論文

(1) **Kentaro Kaneko**, Taichi Nomura, Itsuhiro.Kakeya, and Shizuo Fujita
「Fabrication of Highly Crystalline Corundum-Structured α-$(Ga_{1-x}Fe_x)_2O_3$ Alloy Thin Films on Sapphire Substrates」,
『Applied Physics Express』Vol.2, No.7, 075501(1-3), (2009)

(2) **Kentaro Kaneko**, Taichi Nomura, and Shizuo Fujita
「Corundum-structured α-phase Ga_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3 Alloy System for Novel Functions」,
『Physica Status Solidi (c)』 Vol.7, Iss.10, 2467-2470, (2010)

(3) 金子健太郎, 野村太一, 福井裕, 藤田静雄
「ミスト CVD 法によるコランダム型構造酸化物半導体薄膜の作製と評価」
『材料』 第 59 巻, 第 9 号, 686-689, (2010)

(4) Shizuo Fujita, **Kentaro Kaneko**, Yutaka Fukui, Hiroyuki Nishinaka, Takumi Ikenoue, and Taichi Nomura
「Mist Dposition Tehnique as a Green Chemical Route for Synthesizing Oxide and Organic Thin Films」
『Materials. Research Society Symposium Proceedings』 Vol.1220, BB04-06, (2010)

(5) 井川拓人, 金子健太郎, 藤田静雄
「超音波噴霧ミスト CVD 法によるリチウム系酸化物の成膜」
『材料』 第 60 巻, 第 11 号, 994-997, (2011)

(6) **Kentaro Kaneko**, Hitoshi Kawanowa, Hiroshi Ito, and Shizuo Fujita
「Evaluation of Misfit Relaxation in α-Ga_2O_3 Epitaxial Growth on α-Al_2O_3 Substrate」
『Japanese Journal of Applied Physics』 Vol.51, No.2, 020201(1-3), (2012)

(7) Hiroshi Ito, **Kentaro Kaneko**, and Shizuo Fujita
「Growth and Band Gap Control of Corundum-Structured α-$(AlGa)_2O_3$ Thin Films on Sapphire by Spray-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition」
『Japanese Journal of Applied Physics』 Vol.51, No.10, 100207(1-3), (2012)

(8) Norihiro Suzuki, **Kentaro Kaneko**, and Shizuo Fujita
「Growth of Corundum-Structured In_2O_3 Thin Films on Sapphire Substrates with Fe_2O_3 Buffer Layers」
『Journal of Crystal Growth』Vol.364, 30-33, (2013)

(9) **Kentaro Kaneko**, Itsuhiro Kakeya, Sachio Komori, and Shizuo Fujita
「Band Gap and Function Engineering for Novel Functional Alloy Semiconductors: Bloomed as Room Temperature Frromagnetic Poperties with α-$(GaFe)_2O_3$ 」
『Journal of Applied Physics』(***in revision***)

(10) **Kentaro Kaneko**, Kazuaki Akaiwa, Shizuo Fujita
「Crystal Structure of Non-Doped and Sn-Doped α-$(GaFe)_2O_3$ Thin Films」
『Materials. Research Society Symposium Proceedings』Vol. 1494, (2013)

解説

(1) 藤田静雄、大島孝仁、金子健太郎
「ワイドギャップ酸化ガリウム半導体」
『応用物理』, 第 78 巻, 第 12 号, 1150-1154, (2009)

(2) 藤田静雄、大島孝仁、金子健太郎
「酸化ガリウム半導体の表面制御と高品質単結晶薄膜の作製」
『表面科学』, 第 31 巻, 第 12 号, 643-650, (2010)

特許

(1) 金子健太郎、人羅俊実、織田真也、山口栄一、藤田静雄

特願2011-192410号　　2011年9月5日出願済み

(2) 金子健太郎、人羅俊実、平尾孝、藤田静雄

特願2012-218891号　　2012年9月28日出願済み

学会発表

[国際学会口頭発表　査読あり]

(1) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Observation and evaluation of α-Ga_2O_3/α-Al_2O_3 interfaces by high resolution transmission electron microscope」
37th Int. Symp. Compound Semiconductors, Takamatsu, Japan (May 31-June 4, 2010) #TuD1-6 [June 1].

(2) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Characterization of corundum-structured α-V_2O_3 oxide semiconductor thin films fabricated by the mist CVD method」
European Materials Research Society 2010 Fall Maating, Warsaw, Poland (Sept. 13-17, 2010) #B3.6 [Sept. 14].

(3)**Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Characterization of corundum-structured Ga_2O_3 and Fe_2O_3 oxide semiconductor thin films」European Materials Research Society 2010 Fall Maating, Warsaw, Poland (Sept. 13-17, 2010) #B8.6 [Sept. 16].

(4)**Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Solution-based vapor-phase epitaxy for functional oxide semiconductors」
2010 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA (Nov.29-Dec.3, 2010) #MM7.5
[Dec. 1]

(5) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Ferromagnetic properties of α-(GaFe)2O3 alloy thin films 」
5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, Toba, Mie, Japan, (May 22 - 26, 2011) LN1 [Late News May. 23].

(3) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Ferromagnetic properties of α-Fe_2O_3 and α-$(GaFe)_2O_3$ thin films」
European Materials Research Society 2011 Fall Meeting, Warsaw, Poland (Sept. 19-23, 2011) #H3.4 [Sept. 19].

(4) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Strain relaxation at the interface resulting in high-quality α-Ga_2O_3 layers on sapphire substrates」15th Int. Conf. Thin Films, Kyoto, Japan, (Nov. 8-11, 2011) #O-S1-08
[Nov. 8].

(8) ***(Invited)*** **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「A new alloy system based on corundum structured oxides」Electronic Materials Meeting 2012 Lodge Konishi, Yamanashi, Japan,(August 9 -10, 2012)
[Aug.9]

(9) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita
「Room temperature ferromagnetism in highly crystalline α-$(GaFe)_2O_3$ thin films」
39th Int. Symp. Compound Semiconductors, Santa Barbara, USA (Aug.27-30, 2012) # Tu 2C

[Aug.28]

(10) **Kentaro Kaneko°**, Kazuaki Akaiwa, Sam-Dong Lee, Norihiro Suzuki, and Shizuo Fujita

「Band gap engineering and property engineering with gallium oxide-based compounds and alloys」

2012 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA (Nov.25-30, 2012) # Z5.02

[Nov.27]

他、関連口頭発表 5 件

[国際学会ポスター発表　査読あり]

(1) **Kentaro Kaneko°**, Taichi Nomura, and Shizuo Fujita

「Corundum-structured α-Ga_2O_3-Fe_2O_3-Cr_2O_3 alloy system for novel functions」36th Int. Symp. Compound Semiconductors, Santa Barbara, USA (Aug.30-Sept.2, 2009) #P1.17

[Aug.31].

(2)**Kentaro Kaneko°**and Shizuo Fujita

「Fabrication of highly crystalline In_2O_3 oxide semiconductor thin films on YSZ (111) substrates」2010 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA (Nov.29-Dec.3, 2010) #MM9.5

[Dec. 1]

(3) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita

「TEM observation of α-$(GaFe)_2O_3$/α-Al_2O_3 interface」

European Materials Research Society 2011 Fall Meeting, Warsaw, Poland (Sept. 19-23, 2011) #H5.98

[Sept. 19].

(4) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita

「Ferromagnetic properties of α-$(GaFe)_2O_3$ and In_2O_3-Fe_2O_3 alloy thin films」

15th Int. Conf. Thin Films, Kyoto, Japan, (Nov. 8-11, 2011) #P-S12-07

[Nov. 9].

(5) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita

「New wide bang gap semiconductor: α-Ga_2O_3 」

JSAP International Schooling on Si Photonics 2011, Kyoto, Japan, (Nov. 16-19) #35

[Nov.16]

[国内学会　ポスター発表　査読あり]

(1) **Kentaro Kaneko°**, Taichi Nomura, and Shizuo Fujita

「The new alloy system (α-Ga_2O_3)-(α-Fe_2O_3)-(α-Cr_2O_3)」

29th Electronic Materials Symposium, Shizuoka, Japan, (July 14-16, 2010) We2-5

[July 14].

(2) **Kentaro Kaneko°** and Shizuo Fujita

「Ferromagnetic properties of iron oxide alloyed transparent conductive semiconductor thin films」30th Electronic Materials Symposium Shiga, Japan, (June 29-July 1, 2011) Fr2-11

[July 1].

(3) **Kentaro Kaneko°**, Hiroshi Ito, Kazuaki Akaiwa, Norihiro Suzuki, and Shizuo Fujita
「A new alloy system based on corundum structured oxides」
31st Electronic Materials Symposium, Shizuoka, Japan, (July 11-13, 2012) We2-7
[July 11]

[国内学会 口頭発表 査読なし]

(1)金子健太郎、藤田静雄 「α-サファイア基板上 Mn ドープ α-Ga_2O_3 薄膜の作製」2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会、中部大学、 (2008 年 10 月 2-5 日) 4p-Q-1

(2)金子健太郎、野村太一，藤田静雄 「コランダム構造を持つ新しい α 型 Ga_2O_3-Fe_2O_3-Cr_2O_3 混晶系」
2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、 (2009 年 9 月 8-11 日) 9p-J-3

(3)金子健太郎、野村太一、福井裕、井川拓人、藤田静雄 「ミスト CVD 法による酸化物半導体薄膜の作製」
応用物理学会結晶工学分科会 2009 年年末講演会、学習院大学、 (2009 年 12 月 11 日) #14.

(4)金子健太郎、野村太一、 福井裕、藤田静雄 「ミスト CVD 法による酸化物半導体薄膜の成長とその物性評価」
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 21 年度第 1 回研究会、大阪工業大学、(2009 年 12 月 19 日) A05.

(5)金子健太郎、藤田静雄「c 面サファイア基板上 α-Ga_2O_3 薄膜の断面 TEM 観察」
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、(2010 年 3 月 17 日-20 日) 19p-TM-4

(6)金子健太郎、藤田静雄 「c 面サファイア基板上 α-Ga_2O_3 薄膜の断面および平面 TEM 観察」
2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、 (2011 年 3 月 24 日-27 日) 25a-BS-28.

(7)金子健太郎、藤田静雄 「新規強磁性半導体 alpha-Ga_2O_3 薄膜の磁気特性評価及び断面 TEM 観察」
2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会、山形大学、(2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日) 31p-N-8.

(8)**(招待講演)** 金子健太郎、伊藤大師、赤岩和明、鈴木規央、藤田静雄 「コランダム型構造酸化物の作製と磁気特性」
2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、 早稲田大学、(2012 年 3 月 15 日-18 日) 16a-E4-1.

(9)金子健太郎、藤田静雄 「サファイア基板上 α-Ga2O3 薄膜の格子緩和機構の解明」
2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、 早稲田大学、(2012 年 3 月 15 日-18 日) 18p-E1-8.

(10) 金子健太郎、赤岩和明、藤田静雄 「Sn ドープα-$(GaFe)_2O_3$薄膜の磁気特性評価」
2012年秋季第73回応用物理学関係連合講演会、 愛媛大学、松山大学、 (2012年9月11日-14日) 13a-H7-11.

(11)金子健太郎、藤田静雄 「コランダム型酸化物薄膜のエンジニアリング」
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 24 年度第 1 回研究会、和歌山大学、 (2012 年 9 月 29 日) B03.

他 本人発表ポスター1 件、関連口頭発表 7 件

謝辞

本研究を遂行するにあたり本当に多くの方からご指導、ご協力を賜りました。
5 年前に大阪府立大学工学部機能物質科学科から、縁あって京都大学大学院工学研究科電気電子工学専攻に入学しました。在籍する大学が変わるだけでなく、専攻も物質科学から電子工学へと大きく変化し、新しい事を学べるという期待とともにそれ以上に大きな不安を覚えながら入学したことを思い出します。しかし、多くの方々から親身なアドバイスと温かい援助を受けてここに博士論文を完成させるに至りました。

本研究は京都大学工学研究科電子工学専攻　藤田静雄教授のご指導を賜る事で遂行する事が出来ました。藤田教授には素晴らしい研究環境を与えて頂き本当に感謝しています。学生一人一人の発想や意志、研究に対する情熱を最大限に尊重してくださり、何不自由ない素晴らしい環境を与えてくださるだけでなく、研究で行き詰まった際には適切で重要なアドバイスをして頂きました。藤田教授の御支援、御助言なしでは私の研究は成立致しませんでした。また、5 年前に藤田教授のお人柄に惹かれて京都大学大学院に入学して以降、常に親身になって相談に乗って下さりました。この 5 年間で先生からは紙面では書き表せないほどの多くの事を学ばせて頂きました。深く感謝致します。

京都大学工学研究科電子工学専攻　鈴木実教授には、磁性や超伝導をはじめとした酸化物材料の物理的考察について多くの事を学ばせて頂きました。物性物理の理論は難解なものが多いのですが、ディスカッションの際はその理論に触れながら丁寧に教えてくださり、また適切な教科書もあわせてご紹介頂きました。そして、本研究を進めるにあたり、先生が所有されている SQUID を使用させて頂き本当にありがとうございました。先生の御協力なしではα-$(Ga_{1-x}Fe_x)_2O_3$ 薄膜の物性評価は不可能でした。また、その実験結果に対し物理的ディスカッションをして頂きました。ここに深く感謝致します。

京都大学工学研究科電子工学専攻　高岡義寛教授には、結晶成長の基礎から研究者としての心構えまで幅広い事柄に関して御指導して頂きました。他大学から入学した私にいつも優しく親身に話し掛けてくださり、また困難な事があった際は手を差し伸べて頂きました。研究の面でも、お会いする毎に研究内容に関する適切で深い知見を与えてくださり、大変勉強になりました。そして私の出身中学校、高校が仏教系の学校であったため、G-COE 若手交流会において先生がご提案された坐禅修養は非常に懐かしく、また晴れやかや気持ちになる事が出来ました。また先生の研究室の方々からも親切にして頂き、非常に温かい思いをする事が出来ました。心より御礼申し上げます。

京都大学工学研究科電子工学専攻　川上養一教授には、合同の勉強会や親睦会において、光学測定や発光デバイス、窒化ガリウムに関して多くの興味深いお話を聞かせて頂きました。さらに、研究者として生きる道や人生そのものに対する思いも、お酒を飲みながら聞かせて頂く事が出来ました。ここに感謝の意を表します。

京都大学工学研究科電子工学専攻　木本恒暢教授には、研究棟が異なるにもかかわらず学会等で常に気さくに話し掛けてくださり、また京都大学入学直後から他大学出身で環境に慣れない

私に親身になってアドバイスして頂き、非常に感謝致しています。そして、卒業間近という現在に至ってもお気をかけて頂きました。本当にありがとうございます。また私の研究内容についても的確で鋭い指摘をしてくださり大変勉強になりました。特に半導体評価方法については先生の授業を通じて多くの事を学ばせて頂きました。本当にありがとうございました。

京都大学工学研究科電子工学専攻　掛谷一弘准教授には、磁化測定方法やそのデータの解釈の仕方、表現方法等で大変多くのことを学ばせて頂きました。特に Applied Physics Express をはじめとする論文投稿の際の磁化率の解釈やディスカッションでは大変お世話になりました。先生とお話しすることで磁性物理の世界に踏み出すきっかけを得ることが出来ました。本当にありがとうございます。

京都大学工学研究科電子工学専攻　船戸充准教授には、SEM や TEM をはじめ、様々な評価装置の原理や使用方法について大変多くの事を学ばせて頂きました。また川上研究室の方々から、先生の研究者として大変優れた実験手法やアプローチの仕方をお聞きし、学ばせて頂く事が大変多かったです。ここに感の意を表します。

京都大学工学研究科電子工学専攻　須田淳准教授には、半導体セミナーをはじめ、半導体物性について多くのことを学ばせて頂きました。私のように他専攻出身の者にとっては未知の領域である半導体物理を非常に分かり易く、懇切丁寧に教えてくださいました。私の半導体物理の知識の殆どは先生から教えて頂いたものです。本当にありがとうございました。

京都大学工学研究科電子工学専攻　龍頭啓充講師には、お酒の飲み方から物性物理に関するディスカッションまで大変多くの事を学ばせて頂きました。また、先生の大変やわらかいお人柄に触れることができ、心が安まりました。ありがとうございました。

京都大学工学研究科電子工学専攻　菅野未知央助教には、SQUID 装置の液体ヘリウムの手配等に関して大変お世話になりました。液体ヘリウムの取扱い等で慣れない私に根気強く教えて頂き、大変感謝しております。

同志社大学大学院総合政策科学研究科教授の山口栄一教授には、ROCA 株式会社立ち上げ時に大変お世話になっただけでなく、半導体結晶におけるバンド計算手法や、III-V 族化合物半導体の物性理論について非常に高いレベルの内容を教えて頂きました。私がコランダム構造酸化物の物性探索において、悩み挫折しそうになった際に、優しく手を差し伸べて勇気付けて下さった事は忘れません。また、先生のグローバルな御人脈によってたくさんの素晴らしい方々にお会いさせて頂きました。特に米国において起業家の方にお会いした際は、アメリカ社会の起業への寛容さ、そして投資額の大きさに驚きました。一生に一度出来るか分からない、非常に貴重な体験をさせて頂きました。深く感謝致します。

元藤田研究室学生であり、現高知工科大学講師の川原村敏幸氏には、学会等の学外での活動における積極的な姿勢には大変刺激を受けました。川原村氏が卒業された後に私は入学しましたので、直接御指導して頂く機会は無かったのですが、出張先等で実験や研究の進め方について相談にのって頂き、実験結果に対して深い御示唆を頂きました。心より御礼申し上げます。

元藤田研究室学生であり、現東京工業大学助教である大島孝仁氏からは、最も身近な研究者

として大変大きな影響を受けました。大島氏の大変効率が良い実験手法と積極的に世に研究発表をする姿勢は、それまでの私の研究手法及び研究に対する価値観を一変させました。大島氏から受けた影響はとても紙面に収まる範囲ではなく、私の人生を変えたと言っても過言ではありません。ここに深く感謝の意を表します。

元藤田研究室学生であり、現シャープ(株)社員の西中浩之氏からは、ものの考え方やミスト CVD 装置の扱い方、CVD に関する基本原理や分析のアプローチの仕方など、大変多くの事を学ぶことが出来ました。京都大学に入学して研究生活に不慣れな私を、本当に丁寧に親身になって教えてくださりました。ここに深く感謝の意を表します。また、元藤田研究室学生であり、現日立中央研究所社員の鎌田雄大氏、滋賀県立大学助教の池之上卓己氏、大連理工大學助教の朴今春氏には常日頃より優しく接していただき、大変お世話になりました。また、尊敬できる先輩方として大変多くの事を学ばせて頂きました。特に池之上氏は、常におおらかな気持ちで私に接してくださり、研究面、精神面ともに大きく支えて頂きました。ここに深く感謝致します。

藤田研究室の現メンバーである李三東氏、赤岩和明氏、原田大資氏、柴山健次氏、鈴木規央氏、伊藤義人氏、鈴木健太氏には、研究室生活を楽しく過ごす上で大変お世話になりました。非常に感謝しております。

ROCA 株式会社代表取締役である人羅俊実氏、取締役の織田真也氏には、会社立ち上げ時の仲間としてだけでなく、会社を発展させる上での非常に強力なアドバイザーでありパートナーとして大変お世話になりました。苦難の道の中でも希望に燃えて、強い信念で突き進む両氏の姿に何度勇気づけられたか分かりません。ベンチャー企業を立ち上げて事業開拓を行う事の難しさ、そして成果が出た時の喜びを両氏に教えて頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

融合コース一期生の石井良太氏、南政孝氏、川原洸太朗氏、渡辺直樹氏、南園悠一郎氏、児島貴徳氏、鈴木克佳氏、山田翔太氏、佐藤義也氏、岩橋清太氏、夏川浩明氏、山本詩子さん、玉手修平氏、福原始氏、井戸慎一郎氏は、同じ博士課程前期後期連携教育プログラム一期生として、また同じ志をもつ良きライバルとして互いに切磋琢磨し、研鑽し合ってきました。私が京都大学に入学して得た最も大きな収穫の一つとして皆様のような良き親友、良きライバルを得ることが出来たことです。ここに深く感謝致します。

京都大学工学研究科材料工学専攻量子材料学研究室の林博之氏には、磁性物理や物性物理に関して大変深いディスカッションをして頂けました。特に強磁性発現の原理や、スピン-キャリア間の相互作用評価などで大変多くの事を教えて頂きました。ここに感謝致します。

大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻森研究室研究員の今林弘毅氏には、大阪府立大学工学部機能物質科学科の同期として、実に 9 年間もお互いに励まし合い、異なる分野にも関わらずお互いの研究についてディスカッションを重ねてきました。学部、大学院での研究内容はお互いに異なっていますが、最終的には同じ分野で同じ夢を追いかける事になりました。奇妙な運命によって引き寄せられたのだと思います。本博士論文を執筆する上でも、結晶成長理論のディスカッションをして頂きました。深く感謝致します。

ローム館 315 号室の皆様には、楽しい研究生活を送らせて頂きました。ここに感謝の意を表します。

最後に、研究生活で多忙な四回生時から私を精神的に大きく支えてくれ、また私が京都大学に入学する大きなきっかけを与えてくれた恋人の向井麻紀子さんと、博士後期課程に進学する事に深い理解を示してくれ、また私をこれまで生み育ててくれた金子肇氏、佳子さん、そして姉の奈美さんに深い感謝の意を示します。